



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

***Untersuchungen zur Freisetzung und
Einbindung von Alkalimetallen bei der
reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung***

Karl Josef Wolf

***Untersuchungen zur Freisetzung und
Einbindung von Alkalimetallen bei der
reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung***

Karl Josef Wolf

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4078

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4078

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung

Karl Josef Wolf

Kurzfassung

Moderne GuD-Kraftwerke mit Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation liefern einen wichtigen Beitrag, den Wirkungsgrad bei der Kohleverstromung zu erhöhen. Konzeptionsbedingt ist bei GuD-Anlagen eine Heissgasreinigung unumgänglich. Insbesondere die Alkalimetalle Natrium und Kalium führen durch die direkte Beaufschlagung der Gasturbinenbeschaufelung mit heißem Abgas zu Hochtemperaturkorrosion.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Reduktionspotential für Alkalien durch Sorptionsmaterialien auf Alumosilikat-Basis unter reduzierenden Bedingungen bei 750 °C ermittelt. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Durchflussreaktors mit eingebrachter Schüttung aus Sorptionsmaterial durchgeführt. Die Alkalien wurden dem Trägergas in Form von Chloriden zugeführt. Die qualitative und quantitative Analyse der die Schüttung verlassenden Alkalispezies wurde mit Hilfe eines Hochdruckmassenspektrometers (HDMS) erreicht. Auf diese Weise konnte der Einfluss verschiedener Gasatmosphären auf die Alkalisorption überprüft werden und somit Rückschlüsse auf die im Sorptionsmaterial ablaufenden chemischen Reaktionen gezogen werden. Durch Auslagerungsversuche wurde die maximal erreichbare Alkalibeladung der Sorptionsmaterialien gefunden. REM- und Röntgenbeugungsanalysen von ausgelagertem Sorptionsmaterial ermöglichten die Bestimmung der im Sorptionsmaterial gebildeten Alkalialumosilikat-Phasen.

Mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen wurden die unter Laborbedingungen gefundenen Ergebnisse auf reale Bedingungen im Kraftwerk übertragen. Die Untersuchungen zeigen, dass sich durch Einsatz von Alumosilikaten die Alkalikonzentration im Heißgas unter Kraftwerksbedingungen auf turbinenverträgliche Werte $< 25 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ verringern lassen.

Investigations of the Release and Sorption of Alkali Metals in Pressurized Fluidized Bed Combustion Under Reducing Conditions

Karl Josef Wolf

Abstract

Modern 2nd Generation Pressurized Fluidized Bed Combustion (PFBC) Combined Cycle Power Systems are a sufficient way to increase the efficiency of coal combustion. However, Combined Cycle Power Systems require a reliable hot gas cleanup. Especially alkali metals, such as Sodium and Potassium, can lead to severe damage of the gasturbine blading due to hot corrosion.

The investigations described in this thesis were performed to determine the potential of alkali metal reduction from hot gases by aluminosilicate sorbents under reducing atmospheres at 750 °C. Using a flow channel reactor, an alkali-chloride laden gas stream was passed through a bed of aluminosilicate sorbent. Both, qualitative and quantitative analysis of the hot gas downstream the sorbent bed was achieved using High Pressure Mass Spectrometry (HPMS). Thus, the influence of several different gas atmospheres on the alkali sorption behavior could be observed and conclusions be drawn concerning the chemical reactions occurring inside the sorbent bed. Several annealing experiments were performed to determine the maximum loading capacity of the sorbent, subsequent REM and XRD analysis showed the phases formed inside the tested sorbent materials.

Finally, thermodynamic calculations were done to upscale the results of the laboratory experiments to conditions prevailing in 2nd Gen. PFBC systems. The investigations revealed the possibility of reducing the overall alkali concentration in the hot gas under 2nd Gen. PFBC conditions to values < 25 ppb_{vol} by aluminosilicate sorbents.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Druckwirbelschichtfeuerung 2. Generation und Alkaliproblematik.....	5
2.1 Druckwirbelschichtfeuerung 2. Generation	5
2.2 Alkaliproblematik.....	9
3 Untersuchungen zur Alkalireinigung in der Literatur	11
3.1 Experimentelle Methoden in der Literatur	11
3.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen und Auslagerungsversuche	11
3.1.2 Festbettversuche zur Alkalireinigung.....	13
3.2 In der Literatur untersuchte Sorptionsmaterialien.....	17
3.2.1 Hoch siliziumreiche Sorptionsmaterialien	19
3.2.2 Sorptionsmaterialien mit hohem Aluminiumoxidgehalt	22
3.3 Analyseverfahren zur Alkalibestimmung in heißen Gasen.....	24
3.4 Alkalieinbindungsmechanismen	28
4 Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS).....	30
4.1 Funktionsprinzip.....	30
4.2 Theorie der Expansion	31
4.2.1 Erzeugung einer Überschallströmung mittels einer Düse	31
4.2.2 Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss	32
4.2.3 Erzeugung eines Molekularstrahls im HDMS.....	35
4.2.4 Bildung von Clustern.....	38
5 Messungen zur Inbetriebnahme des HDMS	40
5.1 Justierung der Blenden	41
5.2 Funktionsnachweis an permanenten Gasen.....	42
5.2.1 Nachweis eines Molekularstrahls	44
5.2.2 Optimale Skimmerposition und Einfluss des Skimmerdurchmessers	46
5.2.3 Einfluss des Drucks in der Expansionskammer	51
5.2.4 Empfindlichkeitsnachweis.....	52
5.3 Kalibrierung des Analysators	54
5.4 Funktionsnachweis für die Analyse kondensierbarer Gase.....	57
5.4.1 Freisetzungsversuche.....	60
5.4.2 Sorptionsmessungen	62
5.5 Quantifizierung mit dem HDMS	63
5.5.1 Quantifizierung von Natriumchlorid	64
5.5.2 Quantifizierung von Kaliumchlorid.....	67
6 Messungen zur Freisetzung von Alkalien bei der Teilverbrennung von Braunkohle	69
7 Thermodynamische Rechnungen zur Alkalisorption	72
7.1 Die Systeme $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
7.2 Abschätzung der Alkalikonzentration im Brenngas.....	74
8 Experimentelle Untersuchungen zum Sorptionsverhalten.....	76
8.1 Für die Untersuchungen verwendete Sorptionsmaterialien	76
8.2 Probenvorbereitung	77
8.3 Übersichtsversuche zur Natriumsorption	80
8.3.1 Chemische Analyse der mit Natrium beladenen Sorptionsmaterialien	80

8.3.2 Optische Erscheinungsform der Sorptionsmaterialien nach den Versuchen.....	81
8.3.3 REM- und Röntgenanalyse der mit Natrium beladenen Sorptionsmaterialien	84
8.4 HDMS Untersuchungen der Natriumsorption.....	95
8.4.1 Begleitende Messungen zu den Auslagerungsexperimenten.....	95
8.4.2 Einfluss von Wasser auf das Sorptionsverhalten.....	97
8.4.4 Ermittlung des maximalen Rückhalts für Natrium.....	100
8.4.5 Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke auf das Sorptionsverhalten.....	102
8.5 Auslagerungsexperimente zur Kaliumsorptions.....	105
8.5.1 Chemische Analyse der mit Kalium beladenen Sorptionsmittel	105
8.5.2 Optische Erscheinung der Sorptionsmaterialien nach der Sorption von Kalium	106
8.5.3 REM- und Röntgenbeugungsanalyse der mit Kalium beladenen Materialien	106
8.6 HDMS Untersuchungen der Kaliumsorptions.....	110
8.6.1 Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke auf das Kaliumsorptionsvermögen	111
8.6.2 Freisetzung von Kalium aus beladenem Sorptionsmaterial	112
9 Diskussion der Ergebnisse aus den Alkalisorptionsexperimenten.....	115
9.1 Diskussion der Ergebnisse aus den Auslagerungsexperimenten.....	115
9.2 Diskussion der Ergebnisse aus den HDMS Untersuchungen.....	117
9.2.1 Alkalieinbindung in das Sorptionsmaterial	117
9.2.2 Alkalifreisetzung aus beladenem Sorptionsmaterial	119
10 Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz.....	120
10.1 Abschätzung der erzielbaren Alkalikonzentration im Rauchgas	120
10.2 Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs	121
11 Zusammenfassung	124
12 Literaturverzeichnis	127
13 Anhang.....	134
A Komponenten des HDMS	134
A.1 Rezipient.....	136
A.2 Pumpensystem	139
A.3 Massenspektrometer	140
A.4 Ionisation und Fokussierung.....	140
A.5 Quadrupol	142
A.6 Detektor	142
B Einstellungen	144
C Analysen der verwendeten Braunkohlen	145

1 Einleitung

Die Begrenzung der Ressourcen fossiler Brennstoffe und die geplante Verringerung der CO₂-Emission erfordern die Entwicklung neuer, besonders effizienter Kraftwerkskonzepte auf Kohlebasis. Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad von Kohlekraftwerken auf über 50 % zu steigern, liegt in der Entwicklung von GuD-Kraftwerken mit Druckwirbelschichtfeuerung (DWSF) der 2. Generation.

DWSF-Kraftwerke der 2. Generation erfordern eine Alkalireinigung des Brenngases zur Vermeidung von Hochtemperaturkorrosion auf der Beschaukelung der der Brennkammer nachgeschalteten Gasturbine. Die Alkalireinigung findet bei diesem Kraftwerkstyp bei Temperaturen um 750 °C unter reduzierenden Bedingungen statt.

Thermodynamische Rechnungen haben gezeigt, dass Materialien auf Alumosilikat-Basis das höchste Potential aufweisen, Alkalien zu sorbieren. Während für die Alkalisorption unter oxidierenden Bedingungen in der Literatur zahlreiche Untersuchungen beschrieben sind, liegen für reduzierende Bedingungen Daten nur in sehr eingeschränktem Umfang vor.

Bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten zur Alkalisorption wurden die Alkalikonzentrationen im Heißgas mit herkömmlichen on-line Analyseverfahren (FAAS, FAES) bestimmt. Einen Hinweis auf die Form der Alkalispezies (Chloride, Sulfate, Hydroxide) konnten diese Verfahren nicht geben.

Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war es, ein geeignetes Sorptionsmaterial für die Alkalireinigung bei Kraftwerken mit zirkulierender Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation zu finden. Dafür musste das Sorptionsvermögen und der Alkalirückhalt verschiedener technischer Sorptionsmaterialien auf Alumosilikat-Basis unter reduzierenden Bedingungen mit Hilfe von Durchflussversuchen ermittelt werden.

Für die Bestimmung der Alkalikonzentration im Heißgas sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) aufgebaut werden. Während der Inbetriebnahme des HDMS sollte ein vollständiger Funktionstest mit Empfindlichkeitsnachweis und dem Nachweis kondensierbarer Spezies erfolgen. Zur Quantifizierung von Alkalispezies (NaCl, KCl) im Heißgas musste ein geeignetes Kalibrierverfahren für das HDMS entwickelt werden.

Im weiteren waren verschiedene Reaktortypen in Kombination mit dem HDMS zu konstruieren, um zum einen die Untersuchung von Verbrennungsprozessen zu ermöglichen und zum anderen den Alkalirückhalt von verschiedenen Sorptionsmaterialien untersuchen zu können.

Anhand von Messungen bei der Teilverbrennung einer rheinischen Braunkohle sollte die Form der freigesetzten Alkalien bestimmt werden.

Neben der Bestimmung des Alkalirückhalts der zu untersuchenden Sorptionsmaterialien sollten mit Hilfe des HDMS Rückschlüsse auf die Mechanismen bei der Einbindung von Alkalien in Alumosilikate gezogen werden. Im Weiteren war der Einfluss verschiedener Gaszusammensetzungen auf das Sorptionsverhalten zu ermitteln.

Die Ergebnisse von Auslagerungsexperimenten waren mit den Ergebnissen von thermodynamischen Rechnungen zu vergleichen. Hierauf basierend sollte zum einen eine Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs für ein DWSF-Kraftwerk der 2. Generation erfolgen und zum anderen die mit Hilfe der Alkalireinigung erzielbare Reduktion der Alkalikonzentration im Rauchgas ermittelt werden.

2 Druckwirbelschichtfeuerung 2. Generation und Alkaliproblematik

2.1 Druckwirbelschichtfeuerung 2. Generation

Durchschnittlich werden in der Welt etwa 38 % der Elektrizität in Kohlekraftwerken erzeugt [1]. Für Deutschland beträgt der Anteil über 50 %, wovon je die Hälfte auf Braun- und Steinkohle entfällt. Damit verbunden sind fast 38 % der gesamten anthropogen erzeugten CO₂-Emission des Landes [1].

Im Jahr 1991 wurde von der Bundesregierung der Entschluss gefasst, den CO₂-Ausstoß in Deutschland bis zum Jahre 2005 um 25 % (Basis : Stand 1987, 1058 Mill. t/a) zu reduzieren, was eine Verringerung der CO₂-Emission um ca. 265 Mill. t/a bedeutet [3].

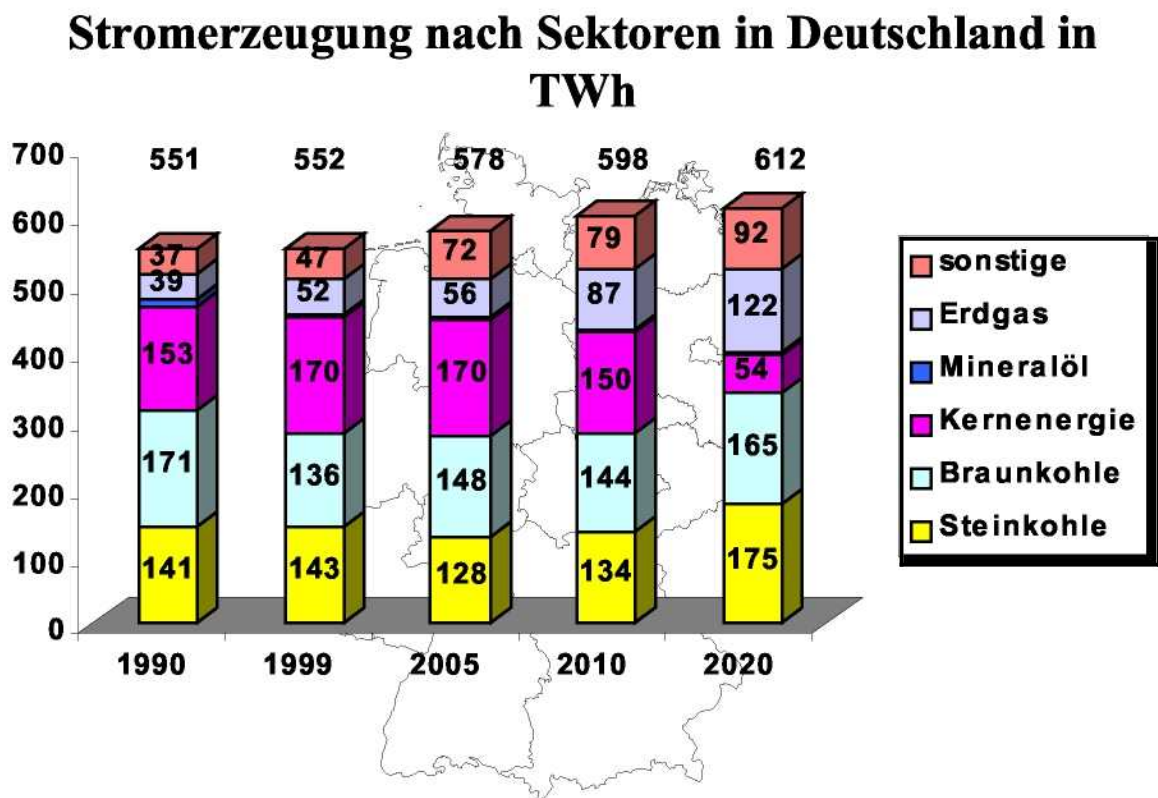


Abb. 2.1: Prognose der Stromerzeugung nach Sektoren in Deutschland in TWh, Quelle EWI, '99

Bei gleichem Anteil der Kohle an der Elektrizitätserzeugung (vgl. Abb. 2.1) und gleichbleibendem Verbrauch kann, abgesehen von CO₂ Rückhaltemaßnahmen, nur die Verringerung des Kohleeinsatzes durch Steigerung des Wirkungsgrads der Kraftwerksprozesse zu einer signifikanten Reduzierung führen [1]. Diese sogenannte Emissionsminderung der 2. Generation dient in erster Linie zur globalen und langfristigen Vorsorge und weniger zur Vermeidung schon heute sichtbarer Schäden [4].

Derzeit in Deutschland im Betrieb befindliche Dampfkraftwerke haben durchschnittliche Wirkungsgrade von 33 – 36 %, weltweit ca. 30 % [1]. Dagegen werden beim Neubau von Dampfkraftwerken zur Zeit Nettowirkungsgrade von 45 % (Steinkohle) und 41 % (Braunkohle) erreicht. Eine nochmalige Verbesserung des Nettowirkungsgrades soll durch die Realisierung überkritischer Dampfparameter erreicht werden [5].

Eine Möglichkeit, Wirkungsgrade von 50 % und mehr zu erreichen, ist der kombinierte Gas- und Dampfturbinenprozess (GuD Prozess). Bei diesem Prozess wird das heiße Brenngas aus der Brennkammer direkt in eine Gasturbine geleitet und mit dem heißen Abgas aus der Gasturbine ein nachgeschalteter Abhitzedampfprozess beheizt [6]. Bei so geschalteten Anlagen werden beim Einsatz von Erdgas bereits heute Wirkungsgrade von bis zu 58 % erreicht. Langfristig ist, insbesondere durch Verbesserung des Gasturbinenwirkungsgrads [7], mit Wirkungsgraden von über 60 % zu rechnen.

Trotz ihres erheblichen Wirkungsgradpotentials besitzt die GuD-Technik einen großen Nachteil. Sie ist bislang nur für Edelfbrennstoffe wie Erdgas, leichtes Heizöl sowie staubfreie Brenngase mit mittlerem bis hohem Heizwert geeignet [8]. Für die Verwendung fester Brennstoffe, wie Braun- und Steinkohle, muss die GuD-Technik somit um weitere Verfahrensschritte ergänzt werden [9].

Ein Weg, den GuD-Prozess für die Verwendung von Kohle zugänglich zu machen, liegt in dem von ABB Carbon in den 80iger Jahren entwickelten, mit Kohle betriebenen GuD-Kraftwerk auf Basis einer stationären Druckwirbelschichtfeuerung. Nach der erfolgreichen Erprobung dieser Technik in Demonstrationsanlagen, wie z.B. in Wakamatsu (Japan) [61] und Tidd (USA) [1] werden von ABB Carbon heute zwei Baureihen mit 200 bzw. 800 MW thermischer Leistung weltweit kommerziell angeboten [10]. Die Rauchgasreinigung wird bei dem ABB-Konzept durch zwei in Reihe geschaltete Heißgaszyklone durchgeführt. Zusätzlich wurde die Gasturbine modifiziert, um Schädigungen der Turbinenschaufeln durch nach der Reinigung im Rauchgas verbliebene Partikel vorzubeugen. Bei sonst gleichen Bedingungen beträgt die Steigerung des Wirkungsgrads in stationären DWSF-Anlagen gegenüber konventionellen Dampfkraftwerken 3-4 %-Punkte [11,12]. Die weltweit erste braunkohlegefeuerte Druckwirbelschichtanlage ging 1999 in Cottbus in Betrieb.

Weitere Vorteile des DWSF-Konzepts liegen in der Möglichkeit der Entschwefelung des Rauchgases bereits im Feuerungsraum (Wirbelbett) durch die Zugabe kalziumhaltiger Sorbentien wie Kalkstein oder Dolomit und die weitgehende Vermeidung der Bildung von Stickoxiden durch die niedrigen Brennraumtemperaturen [13,14,8].

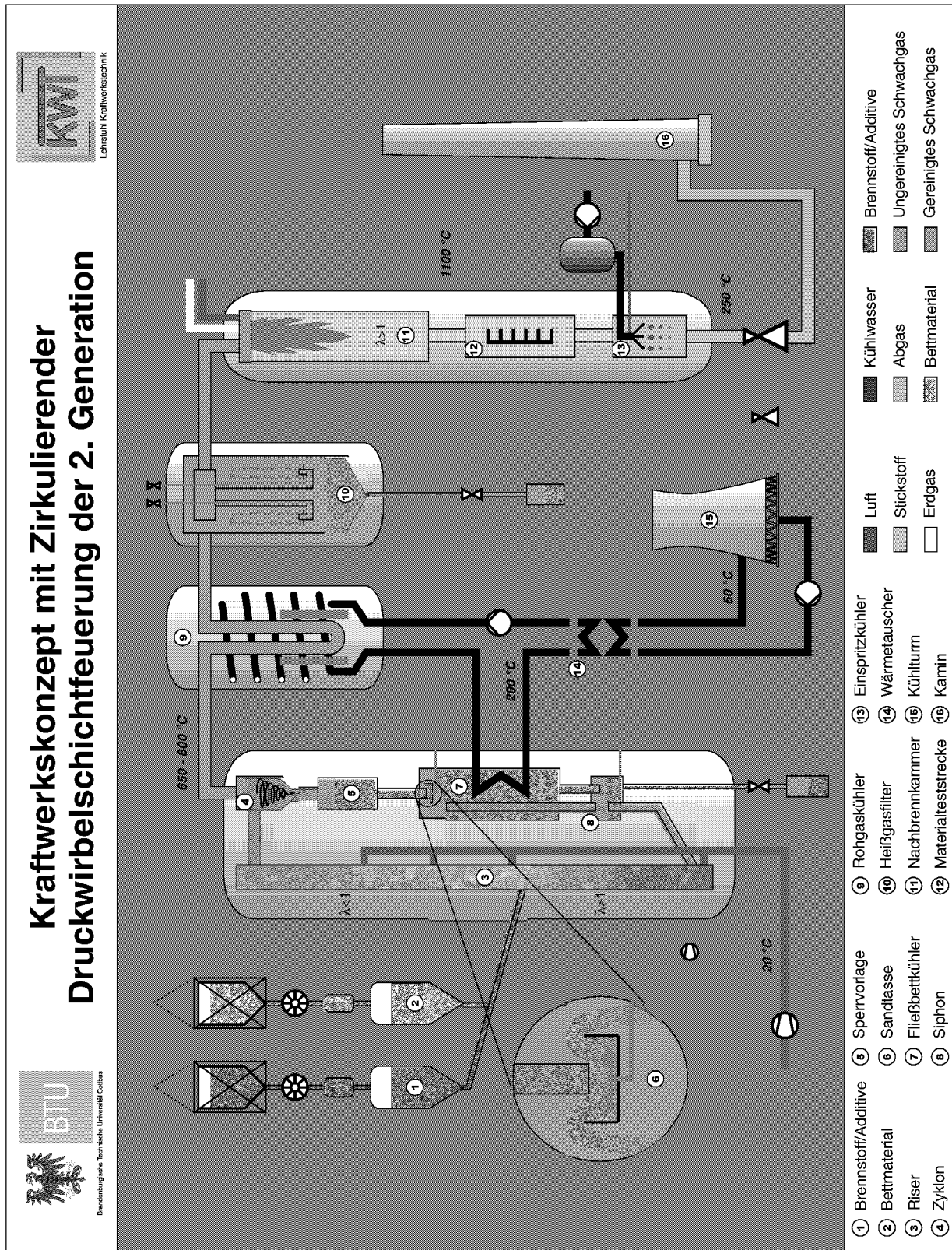
Der Nachteil, der solchen Systemen konzeptionsbedingt anhaftet, ist die Limitierung der Brennkammertemperatur auf Temperaturen kleiner 900 °C [9,15]. Bei höheren Temperaturen ist mit einer Verschlackung des Brennraumes zu rechnen. Aus diesem Grund sind im Vergleich zum erdgasbefeuerten Gasturbinenprozess nur relativ niedrige Gasturbineneintrittstemperaturen von maximal $850 - 900\text{ °C}$ möglich, wodurch der Wirkungsgrad konventioneller DWSF-Anlagen auf Werte kleiner 47 % begrenzt ist [16].

Im Hinblick auf eine weitere Steigerung des Wirkungsgrads ist daher eine Erhöhung der Gasturbineneintrittstemperatur erforderlich. Ein Weg, dies zu erreichen, liegt in der Entwicklung von DWSF-Anlagen der 2. Generation. Im Gegensatz zu sonst in der Literatur beschriebenen DWSF-Anlagen der 2. Generation [17,18,19] mit Trennung von Vergasungsstufe (Carbonizer) und Druckwirbelschichtreaktor zur Verbrennung des Restkokes wurde von der Deutschen Montan Technik, Essen, ein Konzept zur gestuften Verbrennung in einer Wirbelschicht entwickelt [20]. Hierbei wird eine zielgerichtet unterstöchiometrische Druckverbrennung, die sogenannte Teilverbrennung mit Luft ohne Zusatz endotherm reagierender Vergasungsmittel (partielle Oxidation), durchgeführt [21].

An der BTU Cottbus wird zur Demonstration des Verfahrens der gestuften Verbrennung von Kohle im Rahmen des BMWi Verbundprojekts HGR – Begleitforschung, BEO 42/0326866D in Zusammenarbeit mit Industriepartnern eine Technikumsanlage ($150\text{ kW}_{\text{th}}$) mit druckaufgeladener zirkulierender Wirbelschichtfeuerung der 2. Generation aufgebaut [22]. Nach der Fertigstellung soll dort neben Untersuchungen zur gestuften Verbrennung vor allem die Heißgasfiltration untersucht werden.

Abbildung 2.2 zeigt ein Fließbild der Anlage der BTU Cottbus. Im oberen Teil der Wirbelschicht (3) findet die Teilverbrennung der Kohle statt. Die Temperatur liegt hier bei ca. 870 °C und der Druck beträgt 10 bar bei λ -Werten im Bereich von 0,5 – 0,8 [23]. In einem der Wirbelschicht nachgeschalteten Zyklon werden feste Partikel und unverbrannte Kohle abgetrennt und zum unteren Teil der Wirbelschicht zurückgeführt. Hier findet eine Nachverbrennung der Kohle unter oxidierenden Bedingungen statt. Das in diesem Teil des Reaktors entstehende Abgas dient zur Teilverbrennung der Kohle im oberen Teil der Wirbelschicht. Das Brenngas mit einer Temperatur von $650 - 800\text{ °C}$ wird nach dem Durchlaufen eines Rohgaskühlers (9) mit Hilfe von Heißgasfiltern (10) gereinigt und der Nachbrennkammer zugeführt. Durch die Einstellung eines entsprechenden Luftverhältnisses in der Wirbelschicht erfolgt die Verbrennung so weit unterstöchiometrisch, dass nach Zugabe von vorgewärmter Sekundärluft zum Brenngas in der Nachbrennkammer (11) (Gasturbine) die maximale Turbineneintrittstemperatur erreicht wird [4].

Abb. 2.2: Schema der DWSF-Versuchsanlage an der BTU Cottbus



Gegenüber Prozessen mit integrierter Vollvergasung (IGCC) ist die DWSF-Technologie einfacher aufgebaut, da auf eine aufwendige Gasreinigung verzichtet werden kann.

Aufgrund des dort herrschenden Temperaturniveaus kann in der gesamten Wirbelschicht das bisher bewährte Verfahren der In-situ-Entschwefelung angewendet werden. Aufgrund der reduzierenden Atmosphäre sind jedoch Minderungen in der Effektivität der Entschwefelung zu erwarten [21].

Die Reinigung des Brenngases aus dem Teilvergaser kann auf die Komponenten beschränkt werden, die zur Erfüllung der Spezifikationen der Gasturbine erforderlich sind [24].

Sollen die maximalen Gasturbineneintrittstemperaturen erreicht werden, so muss die Heißgasreinigung bei der DWSF 2. Generation auf dem Temperaturniveau der Druckwirbelschichtfeuerung (insbesondere Entfall des Rohgaskühlers) und in reduzierender Atmosphäre stattfinden [25]. Mit der Erhöhung der Gasturbineneintrittstemperatur sind ebenfalls gesteigerte Anforderungen an die Reingasqualität verbunden. Neben der Verringerung des Staubgehaltes wird vor allem eine separate Alkalireinigung des Brenngases zur Vermeidung von Korrosion der nachgeschalteten Gasturbine durch flüssige Alkalisulfate unumgänglich.

Für die hier beschriebene Verfahrensvariante der DWSF 2. Generation werden in der Literatur für ein simuliertes 400 MW_{th}-Kraftwerk unter Zugrundelegung überkritischer Dampfparameter Wirkungsgrade im Bereich von 48,5 – 50,5 % angegeben [23], als langfristiges Wirkungsgradpotential (2010 – 2015) werden Werte bis zu 55 % erwartet [8].

2.2 Alkaliproblematik

In modernen kohlebefeuchten GuD-Kraftwerken wird die Gasturbine direkt mit heißem Brenngas beaufschlagt. Die im Brenngas enthaltenen Alkalien, v.a. Natrium und Kalium, können in Verbindung mit anderen Komponenten im Gas, wie zum Beispiel Chlor und Schwefel, zu Hochtemperaturkorrosion an den Nickelbasislegierungen der Turbinenbeschaukelung führen [27]. Bei der Verbrennung von Braunkohle führt insbesondere aus dem Rauchgas auskondensierendes Na₂SO₄ zu sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion. Bei Ni-Basislegierungen kann das in der schützenden Oxidschicht enthaltene Nickeloxid in Abhängigkeit vom SO₃-Partialdruck und der Na₂O-Aktivität nach zwei Mechanismen in Na₂SO₄ gelöst werden. Bei der Typ I Korrosion, die bei Temperaturen > 800 °C, niedrigen SO₃-Partialdrücken und daher hohen Na₂O-Aktivitäten auftritt, ist NaNiO₂ thermodynamisch stabil und löst sich in Na₂SO₄. Typ II Korrosion tritt bei Temperaturen < 800 °C und hohen SO₃-Partialdrücken auf. Dabei bildet NiSO₄, dass sich aufgrund des SO₃-Partialdrucks aus NiO bildet,

mit Na_2SO_4 ein niedrig schmelzendes Eutektikum ($T_{\text{Eut}} = 671^\circ\text{C}$). Zur Vermeidung der sulfatinduzierten HT-Korrosion ist deshalb eine Verringerung der Alkalikonzentration im Rauchgas nötig. Die in der Literatur angegebenen Grenzwerte für die Alkalikonzentration in der Gasphase schwanken zwischen 6,5 ppb_{vol} [26] und 150 ppb_{vol} [46].

3 Untersuchungen zur Alkalireinigung in der Literatur

3.1 Experimentelle Methoden in der Literatur

Die in der Literatur verwendeten Methoden zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von alumosilikatischen Gettern lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen:

- 1) Thermogravimetrische Verfahren, bei denen die Alkaliaufnahme eines oder mehrerer Partikel oder Pellets in Abhängigkeit der Zeit bestimmt wird. Zu dieser Gruppe gehören auch Durchflussversuche im Rohrreaktor, bei denen einzelne Pellets einem konstanten, alkalibeladenen Heißgasstrom ausgesetzt werden.
- 2) Festbettversuche, in denen ein konstanter, mit Alkalien beladener Gasstrom durch eine Schüttung von Sorptionsmaterial geleitet wird. Die Alkaliaufnahme des Getters wird dabei über eine Analyse des Gasstromes hinter der Schüttung oder eine Analyse des Getters nach dem Versuch bestimmt.

Thermogravimetrische Versuche und Einzelpartikeluntersuchungen wurden vorwiegend zur Bestimmung des Einflusses der Alkalikonzentration im Gas [28,29,30], der Gaszusammensetzung [29-34], des Gasflusses [35], der Sorptionstemperatur [30,35,36], der Partikelgröße [35] und der Auslagerungszeit [28-30,32,40] auf das Sorptionsverhalten genutzt. Daneben wurden die auf diese Weise erhaltenen Daten zur Modellierung der Kinetik des Sorptionsverhaltens eines einzelnen Partikels verwendet [28-30,35,36]. Festbettversuche dienten der Ermittlung des Einflusses der Sorptionstemperatur [32,37-40], der Gasgeschwindigkeit [37,40], der Verweilzeit [30,37,40,41], der Feuchtigkeit des Gases und der Gaszusammensetzung [32,40,42,43], insbesondere der Konzentration von SO_2 [37,41,42] und HCl [32,40,42] auf das Sorptionsverhalten. Die untersuchten Gase waren simulierte Abgase, Inertgase und Luft.

3.1.1 Thermogravimetrische Untersuchungen und Auslagerungsversuche

Die in der Literatur verwendeten Aufbauten für thermogravimetrische Untersuchungen unterscheiden sich hauptsächlich durch die Alkaliquelle und die Möglichkeit zum Einsatz verschiedener Gase (vgl. Tabelle 3.1). Den einfachsten Aufbau benutzten Luthra und LeBlanc [35]. Dabei wurde ein Pellet des zu untersuchenden Getters auf einem Platintiegel in ein senkrechttes Reaktionsrohr in einen Ofen gehängt und der Tiegel mit einer Mikrowaage gekoppelt. Bei einer Ofentemperatur von 800 – 900 °C strömte Argon zunächst durch ein Bett aus NaCl/KCl am unteren Ende des Reaktionsrohres und dann über das Pellet.

Tabelle 3.1: Thermogravimetrische Untersuchungen in der Literatur

Autor	Wichtigste untersuchte Getter	Form	Dauer [h]	T/P [°C/bar]	Atmosphäre	Alk.Konz. [ppmv]*	Analyse	Verfahren
Punjak, Uberoi, Shadman, 1989 [36,28]	Kaolin, Bauxit, Emathlit	Pellet, 3x0,5mm	40	800/1	80%N ₂ /15%CO ₂ 3%O ₂ /2%H ₂ O, (SFG)	150-230	XRD, REM, RAM, AES, Modelling	TG ^X /DFR ^Y
Mulik, Liberti, Alvin, Ahmed, 1981 [44-46]	Kaolin, Asche	Pellets	6	850-900/11	N ₂ +10%H ₂	80	REM, XRD, AAS,AES	DFR
Punjak, [29] Shadman, 1988	Kaolin	Fraktion 0,7mm	40	800/1	SFG, N ₂ trocken	100-260	REM, RAM, AES	TG
Luthra, LeBlanc, 1984 [67]	Al ₂ O ₃ , Bauxit	0,25-0,75mm	10-100	800-900/1	Argon trocken	250	Getteranalyse mit AES	TG
Rieger, Mönter, Schulz, '96 [31]	Kaolin, Fuller's Earth, Emathlit	Pellet, 3x3mm	100-300	850/1	N ₂ trocken, N ₂ /3%H ₂ O	40	Pelletanalyse mit AES	TG
McLaughlin, 1990 [32]	26 versch. Getter -, Emathlit, Kaolin, SiO ₂ Fuller's Earth, Bauxit, Diatomeenerde, u.a.	Getter-Pulver mit NaCl vermischt	Rampe, 15 K/min bis 1125°C/1		N ₂ ,N ₂ /3%H ₂ O, N ₂ /2%H ₂ O/0,1 %HCl	10% NaCl im Getter		TG/DTA
Bachovchin, Alvin, 1986 [30]	Emathlit, Schamott, Tonerde	Pellet, 1x0,64mm	300-4300	850/1	N ₂ /2,6%H ₂ O, TG(H ₂ O 2,5- 6,2%)	50(TG), 0.06-12	Pelletanalyse mit AAS, AES	TG/DFR
Mulik, Alvin, Bachovchin, 1983 [33,34]	Bauxit, DWSF Asche, Emathlit	3x3mm- 3x6mm	1 - 24	850-900/11	Ar, Ar/4,6%H ₂ O, SFG II ^Z	80	REM, BSE, Pelletanalyse mit AAS, AES	DFR
Mulik, Alvin, Bachovchin, 1983 [33,34]	Emathlit, Bauxit, Diatomeenerde, Novacit, u.a.	3x3mm- 3x6mm	20 - 300	850-900 /10	N ₂ ,5%H ₂ O	0,7-15	REM, BSE, Pelletanalyse mit AAS, AES	TG

(X: Thermogravimetrisch, Y: Durchflussreaktor, Z: 7.5%CO₂, 23%CO, 4.6%H₂O, 0.28%H₂S, 0.0025%HCL, N₂, *: im Heißgas)

Über die Mikrowaage wurde die Gewichtsänderung des Sorptionsmaterials in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Konzentration der Alkalien im Gasstrom wurde über die Menge der auskondensierten Alkalien hinter dem Reaktor bestimmt. Ein prinzipiell ähnlicher Aufbau wurde von Punjak, Uberoi und Shadman benutzt [28,29,36]. Dieser Aufbau stellt hinsichtlich der Möglichkeit der Verwendung simulierter Rauchgase eine Weiterentwicklung dar.

Im Forschungs- und Entwicklungszentrum der Westinghouse Electric Corporation wurde ein Aufbau mit zwei Mikrowaagen entwickelt, eine für das Sorptionsmaterial, die andere für die Alkaliquelle [33,34]. Dadurch konnte neben der Gewichtszunahme des Sorbens auch der Gewichtsverlust der Alkaliquelle bestimmt und somit die Alkalikonzentration in der Gasphase schon während der Versuche berechnet und kontrolliert werden. Für alle mit dieser Anordnung durchgeführten Versuche wurde ein Trägergasstrom aus $N_2/5\% H_2O$ benutzt.

Alle in der Literatur beschriebenen Aufbauten zur thermogravimetrischen Bestimmung der Alkalisorption verfügten über eine getrennte Heizung für die Quelle und das Sorptionsmaterial. Auf diese Weise wurde erreicht, dass die Quelle immer eine niedrigere Temperatur als das Sorptionsmaterial besaß. Dadurch konnte eine Kondensation der Alkalispezies auf dem Material ausgeschlossen werden.

McLaughlin benutzte eine Kombination von TG und DTA, um aus einer Anzahl von 26 Gettern die besten zu ermitteln [32]. Dazu wurden die zu untersuchenden Getter mit 10 Massen-% NaCl vermischt und dann die Gewichtsabnahme des Sorptionsmaterials über der Zeit in unterschiedlichen Gasatmosphären bestimmt. Besonders gute Sorbentien zeichnen sich durch eine geringe Gewichtsabnahme aus. Der Vorteil des von McLaughlin benutzten Aufbaus liegt darin, dass, neben der Gewichtsveränderung der Probe, durch die Kopplung mit der DTA auch das Auftreten von Phasenumwandlungen beobachtet werden kann.

3.1.2 Festbettversuche zur Alkalireinigung

Eignen sich die thermogravimetrischen Verfahren vor allem zur Bestimmung der maximalen Alkaliaufnahmefähigkeit und des Sorptionsmechanismus von alumosilikatischen Gettern, so lassen sie jedoch keine Aussagen über das maximal erzielbare Rückhaltevermögen für Alkalien, insbesondere unter verschiedenen Gasatmosphären, zu. Speziell zur Bestimmung des maximalen Rückhaltevermögens wurden zahlreiche Anlagen aufgebaut, die sich vor allem hinsichtlich ihrer Größe, der verwendeten Gasatmosphäre und den verwendeten Gasanalysemethoden unterscheiden.

Tabelle 3.2: Festbettversuche zur Alkalireinigung in der Literatur

Autor	Untersuchte Getter	T/P [°C/bar]	Atmosphäre	Gasanalytik	Untersuchungen
Lee, Johnson, 1980 [37]	Al ₂ O ₃ , Silica, Bauxit, Diatomeenerde, Burg. Nr. 10, Att. Ton	800,880/ 1	Luft, SRG (ox.) /NaCl, KCl, K ₂ SO ₄	Auskondensieren des Gases hinter der Getterstrecke, dann AAS, AES	Einfluss von Temperatur / Gaseschwindigkeit auf die Sorption, Verweilzeit, max. Rückhaltevermögen
Schulz, Kirkby, [50] Chrysohoidou, '96	Fuller's Earth	650/ 1	Ar + H ₂ O + HCl /NaCl	Kühlfalle hinter der Getterstrecke, dann AAS	Einfluss von HCl auf die max. Aufnahme und das Rückhaltevermögen
Lee, Myles, Jonke, 1983 [42]	Bauxit, Emathlit, Diatomeenerde	900/ 10	SFG + SO ₂ + HCl/NaCl	Kühlfalle hinter der Getterstrecke, AAS, AES	Einfluss von HCl auf das Sorptionsvermögen, max. Rückhalt
Bachovchin, DeZubay, Mulik, Alvin, 1986 [30]	Emathlit	970/ 10	Luft, Abgas (Methanol)/ NaCl	Kühlstrecke, Leitfähigkeitsmessung des Kondensats in Wasser	Rückhaltevermögen, max. Aufnahmefähigkeit
Punjak, Shadman, 1988 [29]	Bauxit, Kaolin	850/ 1	N ₂ , Luft/NaCl	Nicht vorhanden, indirekte Berechnung	Rückhaltevermögen, max. Aufnahmefähigkeit
Lee, Myles, '86 [38]	Bauxit	850,900/ 9	PFBC Abgas	Ames Analyzer, APST	Funktionsnachweis der Gasanalytik
Jain, Young, 1985 [39]	Diat.Erde, Bauxit, Silica, Dolomit, Att.Clay, Full. Earth	790,900/10	Luft + H ₂ O/ NaCl	On-line Flammenphotometrie und Kondensatanalyse	Einfluss von Wasser, Getterkorngröße, Probenvorbereitung auf das Getterverhalten
Johnson, Lee, 1981 [41]	Bauxit	800/1,5,8,10	SFG (ox.) + SO ₂ / NaCl	Kühlfalle hinter der Getterstrecke, AAS, AES	Einfluss von Druck und SO ₂ auf Rückhalt und max. Aufnahmefähigkeit
McLaughlin, 1990 [32,40]	Kaolin, Emathlit, Bauxit, Diat.Erde	827,927/1	N ₂ + HCl + H ₂ O /NaCl	Auskondensieren des Gases hinter der Getterstrecke	Einfluss von HCl auf Rückhalt und Aufnahmefähigkeit, Erstellung eines Profils der Beladung der Schüttung
Scandrett, 1983 [43]	Silica, Bauxit, Diatomeenerde	800/1	Luft, N ₂ /NaCl, Na ₂ SO ₄	Flammenphotometrie	Getterfähigkeit für Na ₂ SO ₄
Turn, Kinoshita, 1999 [48,49]	Emathlit, Bauxit	725,660/1	Abgas aus Labor- Vergaser	Off-line GC, Alkalien über Auskondensieren	Einfluss Getterkorngröße / Verweilzeit auf das Rückhaltevermögen
Fantom, 1989 [51]	Emathlit, Bauxit, Fuller's Earth, Kaolin	950/1,5	Abgas aus Labor- Vergaser	APST	Ermittlung des max. Rückhaltevermögens

Die Bandbreite reicht hier von Anlagen im Labormaßstab bis zu großen Technikumsanlagen, von Inertgasatmosphären bis zu realen Prozessgasen und von Batch- zu On-line-Verfahren zur Gasanalyse. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Festbettversuche. Lee und Johnson [32] benutzten zu Beginn der 80er Jahre einen Aufbau, der später, wenn auch in abgewandelter Form, von vielen anderen übernommen wurde. Eine feste NaCl-Quelle wurde an einer Thermowaage in einem senkrechten Durchflussofen bei 800 – 875 °C in einen Trägergasstrom gehängt, welcher nach Beladung mit Alkalien ein Festbett aus verschiedenen Sorptionsmaterialien durchströmte. Der Durchmesser des Bettes betrug 2,54 cm und konnte in der Länge zwischen 0 und 15 cm verändert werden. Als Trägergase kamen Luft und synthetisches Abgas (3 % O₂, 16 % CO₂, 180 ppm H₂O, 300 ppm SO₂, 80 ppm NaCl/KCl, Rest N₂) zum Einsatz. Die Verweilzeit des Gases im Bett konnte durch Veränderung des Gasflusses zwischen 0,05 und 1,03 s eingestellt werden. Nach dem Austritt aus dem Bett wurden die im Gasstrom verbliebenen kondensierbaren Bestandteile in einer Kühlstrecke kondensiert und das Kondensat hinsichtlich Alkalien untersucht. Das Alkalirückhaltevermögen des Sorptionsbetts wurde durch Vergleich des Gewichtsverlusts der Quelle während des Versuchs und der nach dem Versuch im Kondensat gefundenen Menge an Alkalien bestimmt. Weitere Analysen der Sorptionsmaterialien nach dem Versuch wurden nicht durchgeführt, wodurch große Einschränkungen bzgl. des Datensatzes hingenommen werden mussten. In späteren Arbeiten [38,42] wurde der Aufbau modifiziert, um Drücke bis zu 10 bar für die Simulation von DWSF-Bedingungen zu realisieren. Zuletzt wurde der oben beschriebene Absorber-Reaktor mit einer DWSF-Technikumsanlage gekoppelt und alternative gasanalytische Verfahren getestet [38]. Neben einer Modifikation der Kühlstrecke APST (Batch-type alkali and particulate sampling train) hinter dem Sorptionsbett wurde mit dem Ames (Ames Laboratories) Analysator erstmalig ein on-line Verfahren eingesetzt [52].

Punjak und Shadman [29] verwendeten einen ähnlichen Aufbau bei 850 °C und 1 bar, jedoch bei deutlich reduziertem Sorptionsbettvolumen von nur 0,6 cm³. Im Gegensatz zu den Versuchen von Lee und Johnson wurden hier die Materialien einer gründlichen chemischen Analyse unterzogen. Die die Sorptionsstrecke verlassende Alkalimenge wurde durch Berechnung der Differenz der an der Quelle freigesetzten Menge von Alkalien und der nach dem Versuch im Getter nachgewiesenen Alkalimenge bestimmt.

Jain und Young [39] untersuchten zahlreiche Sorptionsmaterialien mit einem geringfügig veränderten Aufbau. Die Alkalien wurden hier durch einen Vernebler einem Luftstrom zugeführt, der nach dem Austritt aus dem Vernebler erhitzt wurde, um die kleinen Aerosol-

Tropfen zu verdampfen. Dieses Verfahren zur Alkalibeladung eines Gases wurde schon vorher von Scandrett [43] benutzt. Der mit Alkalien beladene Gasstrom wurde danach in einem waagerechten Reaktor durch ein Sorptionsbett (\varnothing 6 cm, Länge 5 cm) geleitet. Die Verweilzeit des Gases im Bett betrug zwischen 0,1 und 0,2 s. Die Untersuchung fand bei einer Temperatur von wahlweise 790 oder 900 °C bei 10 bar statt. Jain und Young [39] analysierten das Gas durch Kondensation des Gasstroms und spätere chemische Analyse des Kondensats. Anfängliche Versuche, die Alkalikonzentration im Gasstrom mit Hilfe eines Flammenphotometers zu bestimmen, wurden aufgrund einer nicht ausreichenden Stabilität des Messverfahrens später wieder eingestellt.

Im Westinghouse Entwicklungszentrum für Forschung und Entwicklung [30] wurden Festbettversuche im Technikumsmaßstab mit einem Bettvolumen von 2,4 - 16,75 l und über 10 kg an pelletiertem Sorptionsmaterial ausgeführt. Die Versuche erfolgten bei einem Druck von 11 bar und einer Temperatur von 860 °C. Zur Herstellung des Abgases wurde hier Methanol verbrannt, dem vor der Verbrennung geringe Mengen von in Wasser gelöstem NaCl beigemischt waren. Die Versuchsdauer betrug bis zu 100 Stunden. Zwischenzeitlich wurden Gasproben entnommen. Das Sorptionsbett wurde in zahlreiche Zonen unterteilt und nach dem Versuch Sorptionsmaterial aus den einzelnen Zonen einer umfangreichen Analyse mit REM, EDX und XRD unterzogen. Die Natriumgehalte wurden mittels chemischer Analysen bestimmt.

Schulz und Chrysoidou [48,49] führten Laborversuche mit einem Sorptionsbettvolumen $< 10 \text{ cm}^3$ und einer Verweilzeit von 0,5 s durch. Das Besondere bei diesen Versuchen war neben der geringen Prozesstemperatur von 650 °C die extrem lange Versuchsdauer von 600 Stunden und die geringe Alkalikonzentration im Versuchsgas von 2,2 ppm_{vol}. Als Trägergas wurde Inertgas mit unterschiedlichen Anteilen an Wasser (0 - 5 %) und HCl (0 - 160 ppm_{vol}) benutzt.

Turn und Kinoshita [48,54] koppelten eine Technikumsanlage zur Biomassevergasung mit einem 3,3 l großen Festbett. Die Gaszusammensetzung betrug 11 % H₂, 11 % CO, 18 % CO₂, 55 % N₂, 4 % CH₄ und Rest C₂H_x. Die Alkalikonzentration wurde zu durchschnittlich 28 ppm_{vol} K und 11 ppm_{vol} Na bestimmt. Der Bettreaktor arbeitete bei Temperaturen von 725 und 660 °C und die Verweilzeit des Gases im Getterbett betrug 0,5 - 1,5 s. Das Bett war in 15 Zonen unterteilt, deren Inhalt nach dem Versuch (3 h) mit Hilfe von REM, EDX und chemischer Analyse zur Bestimmung des Na-, K- und Cl-Gehaltes untersucht wurde.

Eine ähnliche Unterteilung des Sorptionsbetts in einzelne Sektionen führte McLaughlin [32,53] durch, wodurch es ihm, wie auch Turn und Kinoshita gelang, ein Profil der Aufnahme von Alkalien im Sorptionsbett über der Sorptionsstrecke zu erstellen.

3.2 In der Literatur untersuchte Sorptionsmaterialien

Die zur Alkalienheißgasreinigung im späteren Kraftwerksbetrieb eingesetzten Sorptionsmaterialien sollen nach Möglichkeit die folgenden Eigenschaften besitzen [28]:

- Hochtemperaturkompatibilität,
- Hohe Aufnahmegeschwindigkeit der Alkalien,
- Hohe Aufnahmekapazität für Alkalien,
- Irreversible Sorption, um eine Freisetzung der adsorbierten Alkalien während Prozessschwankungen (ΔT , ΔP) zu verhindern.

Unter Hochtemperaturkompatibilität wird sowohl die thermische als auch mechanische Beständigkeit unter Prozessbedingungen, Temperaturen bis 900 °C und Drücken bis zu 10 bar verstanden. Die Einbindungskinetik sollte so schnell sein, dass sich ein Heißgasstrom durch das Durchströmen einer nicht zu voluminösen Schüttung reinigen lässt. Die Aufnahmekapazität des Sorptionsmaterials für Alkalien sollte möglichst hoch sein, um die Menge des benötigten Materials möglichst gering halten zu können. Sollte es durch die Schüttung nicht gelingen, alle Alkalien zurückzuhalten, so sollten die im Heißgas verbleibenden Alkalien möglichst in eine weniger korrosive Form umgewandelt werden. Nicht zuletzt sollte die Einbindung der Alkalien in das Sorptionsmaterial irreversibel erfolgen, um zu vermeiden, dass während Prozessschwankungen die zuvor an das Material adsorbierten Alkalien wieder freigesetzt und an das Prozessgas abgegeben werden.

In der Literatur sind in den letzten 25 Jahren zahlreiche Untersuchungen an verschiedenen Sorptionsmaterialien beschrieben worden. Da die Forschung nach einem geeigneten Sorptionsmaterial für die Heißgasreinigung bei Druckwirbelschichtverfahren der 1. Generation im Vordergrund stand, wurden beinahe alle Versuche unter oxidierenden Bedingungen im Temperaturbereich von 800 – 900 °C durchgeführt, wobei Drücke von 1 - 11 bar realisiert wurden [32,34,38,42]. Versuche unter reduzierenden Bedingungen, wie sie in Anlagen zur Kohlevergasung vorkommen, wurden dagegen nur in den letzten Jahren und in sehr geringem Maße durchgeführt [47-50].

Nahezu alle in der Literatur beschriebenen Sorptionsmaterialien waren Alumosilikate. Eine ausführliche Zusammenstellung aller untersuchten Sorptionsmaterialien findet sich bei Turn und Kinoshita [54]. Nur Jain und Young [39] führten Untersuchungen an Dolomit, welches ansonsten dem Wirbelbett bei der Wirbelschichtverbrennung zur Schwefelreduktion zugegeben wird [55], jedoch ohne den gewünschten Erfolg, durch. Tabelle 3.3 zeigt eine Zusammenstellung der am häufigsten untersuchten Sorptionsmaterialien. Diese unterscheiden sich vorwiegend im Verhältnis von Silizium zu Aluminium und in den vorhandenen Nebenelementen.

Tab. 3.3: Zusammensetzung der am häufigsten untersuchten Sorptionsmaterialien in Massen-%

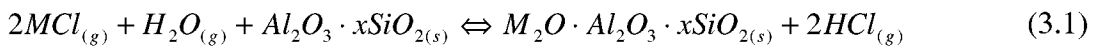
Material	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Literaturstellen
Diatomeenerde	5	92	-	-	-	-	-	-	33,34,37,42,32, 39,40,56
Bauxit	81-88	7-11	-	1,2-4,8	3-3,5	-	-	-	28, 35-41, 43, 48, 49
Kaolinit	45	52	-	0,8	2,2	-	-	-	29,32,38,40, 44-46
Emathlit	9,8-14	66-74	1,4-2,8	0,4-3,5	0,4	2-5	0,1-1,2	0,1	30-32, 34-36, 39,40,42,48
Silica Gel	-	100	-	-	-	-	-	-	32,37,39,43
Burgess Nr. 10	38,6	45	-	-	-	-	-	-	32,37
Attapulgis Ton	12	68	10-11						30,32,37,39
Dolomit	CaCO ₃ /MgCO ₃ (56 / 42)								32,39
Alpha-Al ₂ O ₃	99,5	-	-	-	-	-	-	-	32,35,37

So zahlreich die Untersuchungen in der Literatur durchgeführt worden sind, so verschieden sind auch die dort gefundenen Ergebnisse bezüglich der Aufnahmefähigkeit und des maximalen Rückhalts für Alkalien der einzelnen untersuchten Sorptionsmaterialien. Dies liegt zum einen an der Vielzahl der gewählten Untersuchungsbedingungen. So wurden bei verschiedenen Autoren zum Beispiel unterschiedliche Gasatmosphären, Temperaturen und Drücke eingestellt (s. Kap. 3.1) oder die Strömungsgeschwindigkeiten des Prozessgases variiert. Zum anderen wurden jedoch nach Tabelle 3.2 auch stets unterschiedliche Verfahren zur Gasanalytik bzw. zur chemischen Analyse der Sorptionsmaterialien vor und nach den Versuchen verwendet. Daher weichen die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse der Sorptionsmessungen teilweise sehr stark voneinander ab. Trotzdem soll im folgenden ein kurzer Überblick über die bisher gefunden

Ergebnisse gegeben werden. Sind die beschriebenen Untersuchungen auch größtenteils unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt worden, so lassen sich nach neueren Untersuchungen [47-50] diese Ergebnisse zumindest qualitativ auch auf reduzierende Bedingungen übertragen.

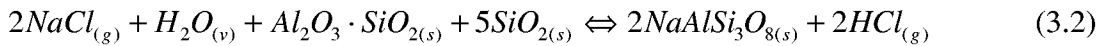
3.2.1 Hoch siliziumreiche Sorptionsmaterialien

Zahlreiche thermodynamische Rechnungen von Mulik [34], Bachovchin [30], Scandrett und Clift [57] sowie Singh et al. [58] wurden durchgeführt, um die Reaktion von Alumosilikaten mit in der Gasphase vorliegenden Alkalichloriden zur Bildung nicht flüchtiger Verbindungen zu untersuchen. Dadurch wurde ein vereinfachtes Reaktionsschema vorgeschlagen:

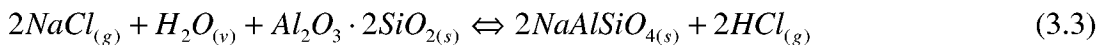


wobei M entweder Natrium oder Kalium ist.

Die Bildung der Phasen hängt demnach vom Siliziumgehalt des Sorptionsmaterials ab. Punjak et al. [28] sagten für Materialien mit hohem Siliziumgehalt in Verbindung mit gasförmigen NaCl die Bildung von Albit ($NaAlSi_3O_8$) nach der Gleichung



voraus. Diese Reaktion wurde von Scandrett und Clift [43,57] durch thermodynamische Rechnungen bestätigt. Im Falle niedriger Siliziumgehalte wird die Bildung von Nephelin und Karneit (Hochtemperaturkonfiguration) $NaAlSiO_4$ nach der Formel



bevorzugt. Bei sehr hohem Siliziumüberschuss können sich auch reine Alkalisilikate bilden, diese weisen jedoch, ebenso wie Alkalialuminate im Falle von reinem Aluminiumoxid, einen deutlich höheren Alkalipartialdruck als Alkalialumosilikate auf [43,57].

Zu den untersuchten Alumosilikaten mit hohem Siliziumgehalt gehörten neben anderen Emathlit, Kaolinit und Diatomeenerde, deren Eigenschaften aufgrund ihrer guten Eignung als Sorptionsmaterial kurz dargestellt werden sollen. Diese Sorptionsmaterialien wurden sowohl thermogravimetrisch als auch durch Schüttungsversuche unter zahlreichen verschiedenen Gasatmosphären getestet.

Emathlit

Bachovchin [30] setzte 6,4 x 6,4 x 2 mm große Emathlit-Pellets einer N₂-Atmosphäre mit 4,6 % H₂O und 10 ppm NaCl bei 850 °C und 1 bar Druck aus. Nach 150 Stunden betrug die Natriumaufnahme 33 mg/g Sorbens. Hingegen wurde Chlor nur in geringen Mengen von 0,1 mg/g Sorbens aufgenommen, ein Indiz für die chemische Einbindung des Natriums in die Alumosilikat-Matrix und Gültigkeit von Gleichung 3.1. Im Innern der Pellets hatte sich Albit gebildet, an der Oberfläche dagegen eine gläserne Schicht aus Na₂Si₂O₅. Die Bildung dieser Schicht erschwert die weitere Diffusion von Natrium in das Pelletinnere. Als Beweis für diese Vermutung lassen sich Experimente von Punjak [28] und Uberoi [36] heranziehen. Sie führten Versuche mit 0,5 mm dicken Emathlit-Flocken in einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 80 % N₂, 15 % CO₂, 3 % O₂ und 2 % H₂O bei 1 bar Druck durch. Die Alkalikonzentration betrug 150 ppm_{vol} NaCl. In diesen Versuchen wurde eine Maximalkapazität an Natrium von 150 mg/g Sorbens festgestellt. Chlor wurde im beladenen Getter nicht gefunden. Durch die Röntgenanalyse nach dem Versuch wurde Albit als die Hauptalkaliphase identifiziert. Zur Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung 3.2 führte Bachovchin [30] vergleichende thermogravimetrische Versuche bei 850 °C in 1) N₂, 2) N₂ + H₂O und 3) N₂ + H₂O + NaCl durch. Nur im Falle des Vorhandenseins von Wasserdampf und Natriumchlorid wurde eine Gewichtsänderung der Probe festgestellt. Ähnliche Ergebnisse erhielten Rieger und Mönter [31], welche Untersuchungen bei 850 °C in N₂ bzw. N₂ + 2 % H₂O mit jeweils 100 ppm_{vol} NaCl durchführten. Hier führte das Wasser zu einer Vervierfachung der Alkaliaufnahme nach 8 h Versuchsdauer. Der Einfluss der Temperatur auf die Alkaliaufnahme von Emathlit wurde von Uberoi [36] und von Bachovchin [30] untersucht und im Temperaturbereich von 750–900 °C keine Wirkung auf das Sorptionsvermögen festgestellt. Bachovchin führte auch einen Langzeitversuch über 6 Monate in einer N₂ / H₂O Atmosphäre mit einer Alkalikonzentration von nur 0,02 ppm_{vol} durch. Nach dem Versuch wurde im Material 0,2 Massen-% Na gefunden, ein Beweis dafür, dass sich mit Emathlit eine Alkalikonzentration von < 20 ppb_{vol} erreichen lässt. McLaughlin [32,53] untersuchte den Einfluss von HCl auf die maximale Aufnahmekapazität und den maximalen Rückhalt von Emathlit in einer N₂ / H₂O Atmosphäre, der 0 - 160 ppm_{vol} HCl zugesetzt waren. Während die maximale Aufnahmekapazität unter dem Einfluss von HCl von 14 Massen-% Na auf 4 % abnahm, änderte diese Konzentration von HCl die maximal erzielbare Reinheit des Gases bezogen auf die Alkalikonzentration nicht. McLaughlin stellte keinen Einfluss von HCl auf die Sorptionseigenschaften von Emathlit fest, räumte aber selbst Fehler bei der Messmethode ein.

Diatomeenerde

Diatomeenerde wurde von Lee und Johnson [42,37] und Jain und Young [39] untersucht. Letztere führten Versuche mit einer Schüttung bei 790 und 900 °C und 10 bar mit 2 - 40 ppm_{vol} NaCl in einem Luft / H₂O Gemisch durch. Höhere Wasserkonzentrationen im Trägergas führten zu verbesserter Aufnahme, ebenso eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases in der Schüttung. Bis zu 98 % Rückhalt wurde erreicht. Allerdings wurden diese Messungen mit Hilfe eines Flammenphotometers zur Gasanalytik durchgeführt, was aus in Kapitel 3.3 beschriebenen Gründen Zweifel an der Qualität der Messergebnisse aufkommen lässt. Ähnliche Alkalirückhalte ermittelten jedoch auch Lee und Johnson [37,42]. Sie fanden einen Rückhalt von bis zu 96 % in simulierter Rauchgasatmosphäre mit 100 ppm_{vol} NaCl. Eine Verminderung der Kontaktzeit des Gases mit der Schüttung von 0,2 auf 0,1 s führte zu einer Reduktion auf 86 %. Eine Veränderung der Gasgeschwindigkeit von 25 auf 160 cm/s änderte nichts am Ergebnis. Jedoch kam es bei sehr langsamen Fließgeschwindigkeiten von < 10 cm/s zu einem Abfall des Alkalirückhaltes auf lediglich 10 %. In diesem Fall war die Durchmischung des Gases innerhalb der Schüttung nicht mehr groß genug, um allen Alkalien den Kontakt mit der Sorptionsmaterialoberfläche zu ermöglichen. Die Stoffübertragung des NaCl im Heißgas war hier der hemmende Faktor. Der Rückhalt von KCl lag mit 98 % in ähnlicher Größenordnung wie bei NaCl. Das Molverhältnis von Na/Cl im Sorptionsmittel lag bei 8:1. Als Hauptalkaliphase nach den Sorptionsversuchen wurde reines Natriumsilikat (Na₂SiO₃) gefunden.

Kaolinit

Punjak und Shadman [28,29] untersuchten Kaolinit in N₂ und Luft mit NaCl und KCl und fanden heraus, dass mit einer Schüttung ein Rückhalt von über 90 % erreicht werden konnte. Es wurde lediglich Na und K zurückgehalten, Chlor wurde in der Probe nicht gefunden, was auf eine chemische Reaktion mit der Kaolinitmatrix hindeutet. In einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 2 % H₂O und 230 ppm_{vol} NaCl wurde eine maximale Gewichtszunahme des Getters von 266 mg/g Sorbens erreicht. Der gleiche Versuch in einer trockenen Stickstoffatmosphäre führte zu einer maximalen Natriumaufnahme von lediglich 52 mg/g Sorbens. Im Vergleich der beiden Versuche macht sich wieder der starke Einfluss von Wasser auf die Einbindung bemerkbar. Mit Verringerung der Alkalikonzentration im Trägergas wurde die maximale Aufnahmekapazität von Kaolin für Natrium geringer. Die Röntgenanalyse identifizierte Nephelin (NaAlSiO₄) als die Hauptalkaliphase. Die im Versuch erreichte Aufnahme von NaCl ist etwas geringer als die rechnerisch ermittelte maximale Aufnahme von Natrium bei voller Umsetzung nach Gleichung 3.3. Mulik und Ciliberti [44-46] untersuchten Kaolinit thermogravimetrisch in

verschiedenen Atmosphären, darunter auch N_2 und $N_2 / 10 \% H_2$ und ermittelten eine erhöhte Gewichtszunahme des Sorptionsmittels unter reduzierenden Bedingungen.

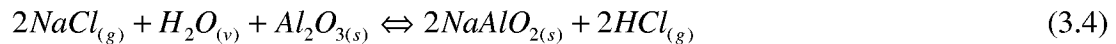
Reines Silizium scheidet als Sorptionsmaterial aus [32,37,39]. Bei allen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen mit NaCl kam es durch die Bildung einer Glasschicht aus Natriumsilikat an der Oberfläche der Partikel zu Beginn der Messungen zu einer Hemmung der weiteren Aufnahme von Alkalien.

3.2.2 Sorptionsmaterialien mit hohem Aluminiumoxidgehalt

Bauxit ist das von allen am häufigsten untersuchte Sorptionsmaterial. In vielen Fällen wurde dieses Material aufgrund seiner bekannt guten Sorptionseigenschaften als Referenzmaterial eingesetzt. In einem Fall wurde ein Bett aus Bauxit in einem 71 MW_e Druckwirbelschichtkraftwerk benutzt, um zeitabhängig die Alkalien im Abgas zu messen [61]. Diese Methode wurde AASB (Activated Bauxite Sorber Bed) genannt und im Argonne National Laboratory, USA entwickelt [59]. Die Aufnahmefähigkeit von Bauxit wurde bei dieser Methode als so gut eingeschätzt, dass die Gesamtmenge der vom Absorberbett aufgenommen Alkalien mit der insgesamt im Abgas vorhandenen Alkalimenge gleichgesetzt wurde.

Da der Siliziumgehalt von Bauxit im Vergleich zu den oben beschriebenen Sorptionsmaterialien (vgl. Tab. 3.3) mit 7 - 11 % sehr gering ist, kann der hohe erreichbare Alkalirückhalt nicht allein auf chemischer Einbindung beruhen. Positiv wirken sich bei diesem Material vor allem seine enorme spezifische Oberfläche von 87,3 [54] – 220 m²/g [37] und das hohe spezifische Porenvolumen von 0.325 cm³/g [37] aus.

Bei keinem anderen Sorptionsmaterial gehen die Meinungen über den Sorptionsmechanismus weiter auseinander als bei Bauxit. Lee und Johnson [37] führten Sorptionsversuche mit Bauxit in einer trockenen simulierten Rauchgasatmosphäre mit 80 ppm_{vol} NaCl bzw. KCl bei 800 – 880 °C und Drücken von 1-10 bar durch. Dabei wurden Rückhalte von über 98 % erreicht. Untersuchungen des Getters nach dem Versuch wiesen molare Verhältnisse von Natrium zu Chlor von 1:1 auf, woraus Lee und Johnson eine reine Physisorption der Alkalien an Bauxit postulierten. In späteren TG Experimenten fanden sie, dass 50 % des hier sorbierten NaCl wasserlöslich waren. Daraus schlossen sie zum einen auf die Physisorption von NaCl und zum anderen auf eine Reaktion von Natrium mit dem Aluminiumoxid des Bauxits zu NaAlO₂, welches wasserlöslich ist. Berechnungen von Scandrett und Clift [57] zeigen jedoch, dass eine Reaktion von Natrium und Kalium mit reinem Aluminiumoxid nach der Gleichung



bei Temperaturen größer 530 °C thermodynamisch nicht begünstigt wird. In späteren Untersuchungen relativierten Lee und Johnson ihre Ergebnisse. Bei den späteren Versuchen, die im Gegensatz zu den anfänglichen Versuchen in simuliertem Rauchgas mit einigen Prozent Wasser [38] erfolgten, wurde der Sorptionsmechanismus von Alkalien an Bauxit aus einer Kombination von Physisorption und Chemisorption erklärt. Letzteres konnte vor allem beim Vorhandensein von ausreichend Wasser beobachtet werden.

Punjak et al. [28,29] untersuchten 0,5 mm große Bauxit-Flocken thermogravimetrisch bei 800 °C und 1 bar Druck in einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 185 ppm_{vol} NaCl und fanden als maximale Aufnahmekapazität für Natrium etwa 150 mg/g Sorptionsmaterial nach bereits 6 h. Das Abschalten der NaCl – Quelle unter Beibehaltung des Rauchgasflusses führte zu einer Abnahme der aufgenommenen Alkalimenge um 10 % innerhalb von 2 Stunden, für die nächsten 30 Stunden änderte sich das Gewicht der Probe nicht mehr.

Tab. 3.4: In der Literatur untersuchte Sorptionsmittel und ihre Eignung für die Alkalisorption

Material	Max. Aufnahmefähigkeit für Alkalien	Max. erreichbare Gasreinheit	Einbindungskinetik
Diatomeenerde	●●●	●●●●	●●
Bauxit	●●●	●●●●	●●●●
Kaolin	●●●●	●●●●	●●
Emathlit	●●●	●●●●	●●●
Silicagel	●	●●	●
Burgess No. 10	–	●●●	–
Attapulgis Clay	●	●●	–
Dolomit	●	–	●
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	●	●	–

Die Gewichtsabnahme der Probe nach dem Entfernen der Quelle wurde mit der Freisetzung von physisorbiertem NaCl begründet, die restlichen 90 % des aufgenommenen Natriums waren demnach chemisch gebunden. Tatsächlich konnte durch Röntgenanalysen die Bildung von Nephelin und Karnegeit (NaAlSiO_4) und damit eine chemische Reaktion nachgewiesen werden.

Ebenso gegensätzliche Aussagen gibt es über den Einfluss der Temperatur auf das Sorptionsvermögen von Bauxit. Während sich bei Lee et al. [37,42] eine Reduktion der Aufnahme mit steigender Temperatur zeigte, wiesen Uberoi et al. [36] in anderen Versuche nach, dass eine Änderung der Prozesstemperatur lediglich eine Veränderung in der Kinetik, nicht jedoch im maximalen Aufnahmevermögen bewirkte.

Turn und Kinoshita [44,48] benutzten ein 90 cm langes Bett aus Bauxitkügelchen, um das Abgas aus einer Biomassevergasung zu reinigen. Das Heißgas mit einer Temperatur von 725 °C besaß eine Zusammensetzung von 55 % N₂, 18 % CO₂, 12 % CO, 55 % N₂ und einen Rest aus Kohlenwasserstoffen. Die Alkalikonzentrationen betrugen 28 - 53 ppm Kalium und 8 - 11 ppm Natrium, die Chlorkonzentrationen lagen mit 1309 – 2119 ppm deutlich höher. Während der Tests konnten die Konzentrationen von Natrium und Kalium um 92 bzw. 99 % gesenkt werden. Eine Vergrößerung der Verweilzeit von 0,5 auf 1,2 s hatte ebenso wie die Veränderung der Partikelgröße zwischen 2,4 und 4,8 mm keinen Effekt auf das Sptionsverhalten. Die Versuche ergaben ein gleich hohes Sorptionsvermögen für Bauxit wie für das ebenfalls getestete Emathlit.

Wie die Ausführungen des vergangenen Abschnitts belegen, herrscht große Uneinigkeit über den Sorptionsmechanismus an Bauxit. Luthra und Leblanc [67] zeigten durch Thermogravimetrie und anschließende thermodynamische Modellierungen, dass die Bindungskräfte einer möglichen Physisorption bei Temperaturen von 800 - 900 °C durchaus ausreichen, um NaCl an α -Al₂O₃ oder Bauxit zu adsorbieren.

In Tabelle 3.4 sind abschließend die am häufigsten in der Literatur untersuchten Sorptionsmaterialien und ihre Eignung für die Alkalisorption, insbesondere in Bezug auf die maximale Aufnahmefähigkeit für Alkalien und die maximal erzielbare Gasreinheit, zusammengestellt.

3.3 Analyseverfahren zur Alkalibestimmung in heißen Gasen

Bei der Auswahl möglicher Alkalisorptionsmaterialien spielt neben der maximalen Alkaliaufnahmefähigkeit vor allem die Frage eine Rolle, auf welche Werte sich die Alkalipartialdrücke im Heißgas durch Einsatz von Sorptionsmaterialien verringern lassen. Daher kommt der Quantifizierung von Alkalien in Heißgasen bei Versuchen zum Alkalirückhalt von alumosilikatischen Materialien eine hohe Bedeutung zu. Der Standardaufbau für Untersuchungen dieser Art besteht aus einem Reaktorrohr, in das eine Schüttung aus dem zu untersuchenden Sorptionsmaterial eingebracht wird. Die Temperatur im Reaktor liegt dabei zwischen 650 und 900 °C. Durch das Rohr wird ein mit einer bekannten Menge an Alkalien

beladenes Gas geleitet. Durch die Schüttung werden die Alkalien mehr oder minder stark zurückgehalten und das Gas auf diese Weise gereinigt.

Die Quantifizierung der nach der Schüttung im Rauchgas verbliebenen Alkalien wurde in der Literatur im Wesentlichen auf dreierlei Weise erzielt :

- 1) Quantifizierung der Alkalimenge im durch Unterkühlung des Gasstroms hinter der Schüttung während der gesamten Versuchsdauer angefallenen Kondensat [30,48,51,52,60].

Die Bestimmung der durchschnittlichen Beladung des Gases mit Alkalien geschieht bei diesem Verfahren über Division der Molmenge kondensierter Alkalien durch die Gesamtmenge an gereinigtem Gas in mol. Die Kondensation der Alkalien hinter der Schüttung wurde zunächst durch ein wassergekühltes Edelstahlrohr, in das ein Glaswollefilter eingebracht war, erreicht [38,41,42,37,60]. Später wurde die Glaswolle durch Keramiken ersetzt, um eine Reaktion der Alkalien mit dem Siliziumdioxidfilter zu vermeiden [52]. Außerdem wurden der Kühlstrecke Wasserbubblers nachgeschaltet, um in der Kühlstrecke entstandene Aerosolpartikel zurückzuhalten. McLaughlin [32,53] ersetzte das Wasser durch Polypropylen, was den Rückhalt der Aerosole nochmals verbesserte. Die Lösung des Alkalikondensats aus der Kühlstrecke wurde im Falle der Anordnung Edelstahlrohr/Quarzwollefilter mit einer definierten Menge deionisiertem Wasser [37,38,41,60], im Falle der Keramikfilter durch deionisiertes Wasser [32,40,52] bzw. Säure [47] (Hf/HCl) erreicht. Die Bestimmung der Alkalien in der Lösung erfolgte mittels Atomemissionsspektroskopie (AES) oder Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Der Nachteil dieser Verfahrensweise zur Quantifizierung der Alkalien im Heißgas liegt darin, dass die das Bett verlassende Alkalimenge nur integral erfasst wird. Prozessbedingte Schwankungen in der Alkalibeladung des gereinigten Gases können daher so nicht erfasst werden. Außerdem ist eine Bestimmung der Alkalispezies nicht möglich.

- 2) Bestimmung der nach einem Versuch im Sorptionsmaterial gebundenen Alkalien [29].

Bei diesem Verfahren wird die im Sorptionsmaterial zurückgehaltene Menge an Natrium und Kalium mittels chemischer Analyse bestimmt. Dazu wird die gesamte Schüttung in einer Lösung aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Hf}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$ aufgeschlossen und anschließend die Lösung mit AES untersucht. Aus der Differenz zwischen Alkalimenge vor der Schüttung und zurückgehaltener Menge wird die vom Bett nicht zurückgehaltene Menge an Alkalien bestimmt. Deren Molmenge dividiert durch den gesamten Gasfluss in mol während des

Versuchs ergibt dann die Alkalikonzentration hinter der Schüttung. Die Nachteile dieser Verfahrensweise sind im Grunde die gleichen wie unter Punkt 1. Dazu kommen noch größere Ungenauigkeiten, die auf Fehlern bei der chemischen Analyse des Sorptionsmaterials beruhen. Es ist außerdem nicht auszuschließen, dass nicht alle im Sorptionsmaterial vorhandenen Alkalien durch den Aufschluss vom Material getrennt werden können und so das Ergebnis verfälscht wird.

3) On-line Bestimmung der Alkalikonzentration im Gasstrom hinter der Schüttung mittels Flammenatomemissionsspektroskopie (FAES).

Bei diesem auch Flammenphotometrie genannten, gasanalytischen Verfahren wird das auf Alkalien zu untersuchende Gas in eine Flamme (H_2 -, Acetylen- oder Propylen-Brenner) geleitet. Die Lichtstrahlung der Flamme wird durch Prismen oder Gitter spektral zerlegt, wobei man eine Anzahl von Linien und Banden erhält, deren Lage im Spektrum für jedes einzelne Element eindeutig festliegt [64]. Eine Quantifizierung einzelner Komponenten im Gas kann durch vorheriges Kalibrieren erreicht werden. Die ersten Versuche mit dieser Methode zur Untersuchung des Alkalirückhalts von Sorptionsmaterialien wurden mit Flammenphotometern durchgeführt, die bei Umgebungstemperatur arbeiteten [39,43]. Dabei wurden 5 l/min des zu untersuchenden Gases mit 25 l/min Luft vermischt und anschließend über eine Kühlstrecke bis zur Flamme geleitet. Jain und Young [39] fanden bei diesem Aufbau eine Nachweisgrenze von 20 ppb_{vol} für Natrium. Die mittels FAES gemessenen Alkalikonzentrationen waren jedoch stets um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die in Vergleichsmessungen mit der oben beschriebenen ersten Methode bestimmten Werte. Diese Diskrepanz, die das Ergebnis verfälschte, war auf Kondensation der Alkalien in der Kühlstrecke zurückzuführen. Versuche mit diesem Aufbau wurden daraufhin eingestellt. Ähnliche Erfahrungen wurden von Scandrett [43] beschrieben, welcher als Ursache für die zu geringe nachgewiesene Menge an Alkalien eine Reaktion von NaCl mit dem Inconel-Rohr der Kühlstrecke vermutete. Scandrett stellte daraufhin die Versuche mit NaCl ein und führte die Versuche nur noch mit Na_2SO_4 fort.

Eine Weiterentwicklung stellte der von Lee [38,52,60-63,66] und Anderson [56] eingesetzte Ames Analysator dar. Dieser konnte im Vergleich zum oben genannten FAES auch direkt Heißgas analysieren. Unerwünschte Kondensation an den Rohrwänden hinter der Schüttung zum Analysator hin konnten dadurch ausgeschlossen werden. Nachteilig erwies sich jedoch auch hier die Verwendung von Edelstahl oder Quarzglas für die Leitungen zum Analysator, was bei der Diskussion der mit dieser Methode gefundenen Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

In der Zusammenstellung der in der Literatur verwendeten Verfahren zur Quantifizierung von Alkalien im Heißgas im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Alkalisorptionsverhalten von alumosilikatischen Sorptionsmitteln werden die Schwächen der Methoden deutlich. Eine genaue Bestimmung der Alkalikonzentration im Heißgas war nur durch indirekte Methoden, wie Kondensation des Gases oder Untersuchung des Sorptionsmaterials nach dem Versuch möglich. Mit den bisher benutzten on-line Verfahren dagegen lassen sich zwar Prozessschwankungen genauer erfassen, die Quantifizierung ist jedoch mit großen Fehlern behaftet. Mit keinem der bisher verwendeten Verfahren ist die Bestimmung der Form der Alkalien in der Gasphase möglich.

Aus den hier dargelegten Ergebnissen wird der Bedarf nach einem neuen Verfahren deutlich, welches es ermöglicht, die Alkalikonzentration im Gas hinter einer Schüttung aus Sorptionsmaterial mit größerer Genauigkeit on-line zu überwachen, als es die bisher verwendeten on-line Verfahren ermöglichen. Darüber hinaus sollte eine simultane Bestimmung der Alkalispezies im Prozessgas möglich sein, um weitere Rückschlüsse auf das Sorptionsverhalten der Alumosilikate in der Schüttung ziehen zu können.

3.4 Alkalieinbindungsmechanismen

Für die Alkalisorption an Alumosilikaten kommen vorwiegend drei unterschiedliche Sorptionsmechanismen in Betracht. Zum einen die Einbindung von Alkalien in das Alumosilikat-Netzwerk (Chemisorption), zum anderen die Anlagerung an der Oberfläche (Physisorption). Dazu kommt noch die Einlagerung von Na und K auf Zwischengitterplätzen des Netzwerks.

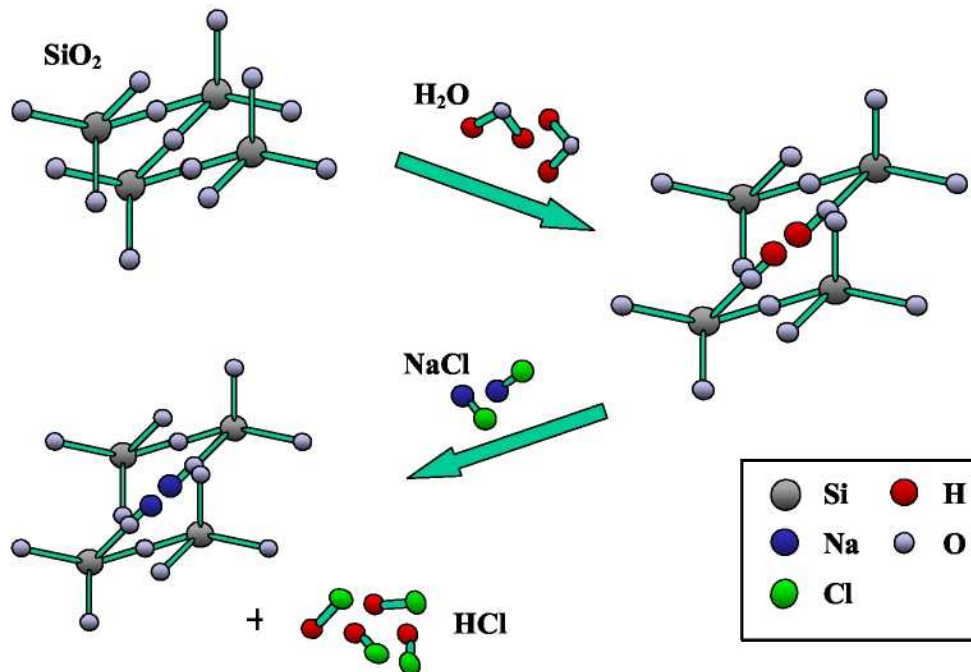


Abb. 3.1: Einbau von Natrium in ein SiO_2 -Netzwerk durch Chemisorption

Abbildung 3.1 zeigt den Ablauf der Chemisorption von Natrium in ein SiO_2 -Netzwerk nach Bachovchin [36]. Durch Anlagerung von Wasser wird die Si-O-Si -Bindung unter Bildung von Hydroxylgruppen aufgebrochen (Hydrolyse). Im nächsten Schritt wird der Wasserstoff durch Natrium substituiert, wobei sich der frei gewordene Wasserstoff mit dem vom Natrium abgespalteten Chlor verbindet (Absorption).

Abbildung 3.1 verdeutlicht auch, warum die Sorption von NaOH noch einfacher zu erreichen ist, als zum Beispiel die Sorption von NaCl. NaOH kann analog zum H_2O die Si-O-Si -Bindung angreifen. Außerdem wird der negative Einfluss von hohen HCl Konzentrationen im Heißgas sichtbar, die das Gleichgewicht der Reaktion (vgl. Gleichung 3.1) verschiebt und die Einbindung erschwert [36].

Die durch chemische Reaktion erzeugten Bindungen sind sehr stark. Die Diffusion von Alkalien von der Oberfläche ins Innere des Sorptionsmaterials geschieht durch Diffusion einzelner Alkaliatome im Netzwerk in Richtung des Konzentrationsgradienten. Wurde der Einbindungsmechanismus der chemischen Sorption an dieser Stelle aus Vereinfachungsgründen nur für die Sorption an reinem Siliziumdioxid gezeigt, so ist er auch der Hauptmechanismus für die Einbindung von Alkalien in Alumosilikate.

Der zweite wichtige Sorptionsmechanismus ist die Physisorption. Die Physisorption beruht auf van der Waals- oder Dispersionskräften, relativ schwachen intermolekularen Kräften [48,64,67]. Die physikalische Adsorption erreicht sehr schnell ein Gleichgewicht und ist reversibel, wenn der Partialdruck der zu sorbierenden Komponente im Gasstrom verringert wird. Luthra und LeBlanc [67] zeigten sowohl rechnerisch als auch in Versuchen, dass eine physikalische Sorption von Natriumchlorid an Al_2O_3 möglich ist. Da die Bindungen im Vergleich zu einer chemischen Sorption sehr schwach sind, kommt eine effektive Alkalireinigung durch diesen Mechanismus nur dann in Frage, wenn der Getter genügend Poren besitzt, in denen die Alkalien eingeschlossen werden können.

Eine weitere Möglichkeit der Einbindung von Alkalien in Alumosilikate besteht durch interstitiellen Einbau von Na und K auf Zwischengitterplätzen des Alumosilikat-Netzwerks. Verantwortlich dafür sind negative Raumladungen zwischen den einzelnen Schichten des Netzwerks [32]. Da Lösung von Na und K vor allem in Gläsern eine Rolle spielt, ist sie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen aufgrund der durch die geringen Temperaturen kaum vorhandenen Glasbildung nur von untergeordneter Bedeutung. Bei Temperaturen größer als $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Bedeutung dieses Sorptionsmechanismus zu.

4 Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS)

4.1 Funktionsprinzip

Das generelle Funktionsprinzip eines HDMS ist im Funktionsschema in Abbildung 4.1 gezeigt. Zu erkennen sind die drei Vakuumkammern (Kantrowitz-Anordnung [68,69]) mit den unterschiedlichen Druckbereichen und der Analysator. Die Frontöffnung (\varnothing 0,2 - 0,5 mm) wird bei den Versuchen direkt in das zu untersuchende Gas positioniert. Durch das Vakuum in der ersten Kammer ($\sim 10^{-1}$ mbar) wird das Gas in das HDMS gesaugt. Übersteigt das Verhältnis zwischen Gasdruck und Druck in der ersten Kammer (P_0/P_1) einen Wert von 2,1, so beträgt die Gasgeschwindigkeit am Austritt der Frontöffnung Mach 1. Stromabwärts im Innern des HDMS bildet sich eine Überschallströmung aus.

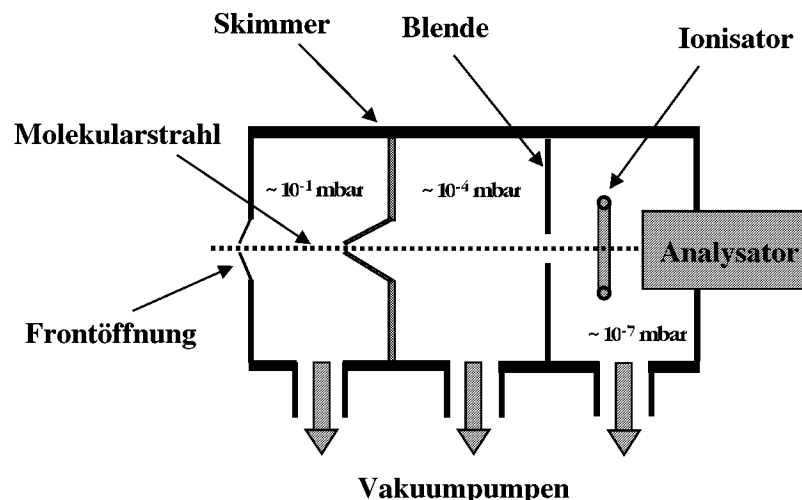


Abb. 4.1: Funktionsschema HDMS

Liegt das Verhältnis P_0/P_1 im Bereich 10^4 oder größer, so wird der Kern der Strömung als isentrop angenommen [70,71]. Diffusionseffekte sowie Reibungsverluste und Wärmetransporte der Strömung in Verbindung mit der Umgebung in der ersten Kammer werden weitgehend ausgeschlossen [72]. Die adiabatische Expansion des Gasstromes nach dem Eintritt in die erste Kammer führt zum Abkühlen der Gasspezies, wobei die Spezies in ihrem derzeitigen Zustand eingefroren werden [101]. Durch die Verringerung der Dichte bildet sich nachfolgend ein Molekularstrahl aus, der weitere Kollisionen der Teilchen untereinander sowie chemische Reaktionen unterbindet. Der größte Teil des eintretenden Gases verlässt die erste Kammer über die angeschlossenen Vakuumpumpen.

Durch Einführen einer zweiten Öffnung (Skimmer, \varnothing 0,5 – 2 mm) in den Gasstrom wird der Kern der Strömung extrahiert. Infolge einer weiteren Absenkung des Druckes in der zweiten Kammer (10^{-4} mbar) werden Wechselwirkungen zwischen Untergrund und Molekularstrahl minimiert.

Durch eine weitere Blende gelangt der Molekularstrahl schließlich in die dritte Kammer. In dieser Kammer ist der Druck nochmals deutlich reduziert (10^{-7} mbar). Hier wird ein Teil der Gasteilchen im Molekularstrahl ionisiert und über elektrische Linsen in den Analysator gelenkt.

Mit dem Hochdruckmassenspektrometer lassen sich kondensierbare Gase bei Umgebungsdruck bis zu einer Temperatur von 1500 °C analysieren.

4.2 Theorie der Expansion

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen, expandiert das zu analysierende Gas beim Eintritt in das HDMS in einen evakuierten Raum. Die Öffnung zur ersten Kammer dient dabei als Düse. Diese Art der Expansion wird Freistrahlexpansion genannt. Freistrahlexpansionen sind in der Literatur eingehend untersucht worden. Sie sind die Grundlage für die Erzeugung eines Molekularstrahls im HDMS.

4.2.1 Erzeugung einer Überschallströmung mittels einer Düse

Strömt ein Gas vom Umgebungszustand T_0 , P_0 durch eine kleine Öffnung (Düse, $\varnothing < 1$ mm) in eine Kammer niedrigeren Druckes $P_b < P_0$, so bildet sich hinter der Öffnung eine Überschallströmung aus, sofern das Verhältnis aus Staudruck vor der Düse P_0 und Kammerdruck hinter der Düse P_b einen kritischen Wert $G_{\text{krit}} = ((\gamma+1)/2)^{\gamma/(\gamma+1)}$ übersteigt. Hierbei ist γ das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten ($\gamma = C_p/C_v$) des Gases. Der maximale Wert dieses Verhältnisses der spezifischen Wärmekapazitäten beträgt $\gamma = 1,67$ für 1-atomige Gase (z.B. Ar, Kr, Xe). Somit liegt eine Überschallströmung in jedem Fall vor, wenn das Verhältnis der Drücke $P_0/P_b > 2,1$ beträgt. Für $P_0/P_b < G_{\text{krit}}$ verlässt der Gasstrom die Düse mit Unterschallgeschwindigkeit, und der Druck im Austrittsquerschnitt entspricht in etwa dem Kammerdruck ($P_a = P_b$) [70,71,75].

Übersteigt P_0/P_b den kritischen Wert G_{krit} , so wird im engsten Querschnitt der Düse (Düsenaustritt) $M=1$ erreicht. M ist die Machzahl und berechnet sich aus der Formel $M = v/a$, wobei v die Gasgeschwindigkeit ist und $a = (\gamma RT/W)^{0,5}$ die lokale Schallgeschwindigkeit für ein ideales Gas angibt [76]. Auch mit steigender Druckdifferenz bleibt im Austrittsquerschnitt $M=1$ erhalten, und der Austrittsdruck P_a des Gasstroms ist unabhängig vom Kammerdruck P_b . Da im

Falle eines sehr großen Druckverhältnisses P_0/P_b der Druck im Austrittsquerschnitt sehr viel größer ist als in der Kammer ($P_a \gg P_b$), ist der Gasstrom 'unterexpandiert', d.h. er muss sich durch eine nachfolgende Expansion dem niedrigen Druck in der Kammer anpassen [70,71,75].

In der Hochdruckmassenspektrometrie werden bevorzugt sehr kurze zylindrische Düsen ($L/D < 5$) eingesetzt. Als Idealzustand wird in der Literatur ein Verhältnis L/D von 2 angegeben [77]. Bei sehr langen zylindrischen Düsen ($L/D > 5$) wird zwar am Düsenaustritt ebenfalls $M=1$ erreicht, jedoch kommt es aufgrund der sich an den Düsenwänden aufbauenden Grenzschichten durch Reibung und Wärme zu negativen Einflüssen auf die Strömung. Im Falle sehr kurzer Düsen sind die Durchflussraten sehr groß, und Vorgänge wie Wärme- oder Stofftransport sind zu langsam um eine negative Auswirkung auf den Strom zu haben.

Stearns gibt einen Schwellenwert für die Knudsenzahl vor der Öffnung bei T_0, P_0 von $Kn < 10^{-2}$ an, unter dem der Einfluss von Grenzschichten an den Düsenwänden auf den Gasstrom vernachlässigbar ist [71].

Die Dicke der Grenzschicht auf der Düsenwand ist von der Reynoldszahl $Re = \rho v d / \mu$ abhängig [68]. Eine Abschätzung über die Beziehung $Re = M / Kn$ ist möglich [71]. Miller gibt als Faustregel für die Vermeidung von Einflüssen durch Grenzschichten $Re = 200$ am Düseneintritt für Raumtemperatur an [70,75]. Untersuchungen von Askenas [79] belegen, dass bei einer Reynoldszahl $Re > 200$ der effektive Querschnitt etwa 95% des geometrischen Querschnitts der Düse beträgt, so dass in diesem Fall also der Einfluss von Grenzschichten vernachlässigt werden kann. Unter diesen Bedingungen kann der Massenfluss durch die Düse bestimmt werden als

$$\dot{m} = P_0 A^* \left[\frac{\gamma W}{RT_0} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Dabei ist A^* der Austrittsquerschnitt (= A , da für hohe Reynoldszahlen $D \approx D_{\text{eff}}$ gilt [78]) und W die molare Masse des Gases. Der Massenfluss ist also unabhängig vom Druck in der Kammer P_b . Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung 4.1 ist $M = 1$ im Düsenaustritt [70,71,75].

4.2.2 Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss

Abbildung 4.2 zeigt die komplexen Eigenschaften einer Freistrahlexpansion unter Kontinuumsbedingungen. Wie bereits erwähnt, liegt der Austrittsdruck des Gases aus der Düse deutlich oberhalb des Kammerdrucks. Das ausströmende Gas versucht sich dem niedrigeren Kammerdruck anzupassen, wodurch das Gas schlagartig expandiert. Damit steigt die Machzahl

M und der Druck im Kern der Strömung fällt stark ab. Das Gas expandiert dabei unabhängig vom Kammerdruck, da aufgrund der hohen Machzahlen keine Informationen stromaufwärts transportiert werden können (Informationen können sich nur mit Schallgeschwindigkeit ausbreiten, das Gas bewegt sich schneller). Daher 'überexpandiert' das Gas, d.h. der Druck im Innern der Strömung wird im Verlauf der Expansion niedriger als der Kammerdruck P_b außerhalb der Strömung. Das Gas muss sich nun dem höheren Kammerdruck anpassen, wodurch ein System von Schockwellen entsteht, dem Bogenschock zu den Seiten und der Mach'schen Scheibe senkrecht zur Mittelachse. Schockwellen können die Richtung einer Überschallströmung ändern bzw. die Machzahl zu Werten $M < 1$ verringern, wenn eine Änderung der Strömungsrichtung nicht ausreicht, um den Druck des Gasstroms dem Umgebungsdruck anzugleichen. In dem Moment, in dem die Machzahl einen Wert kleiner eins annimmt, passt sich der Gasstrom schlagartig den Umgebungsbedingungen in der Kammer an.

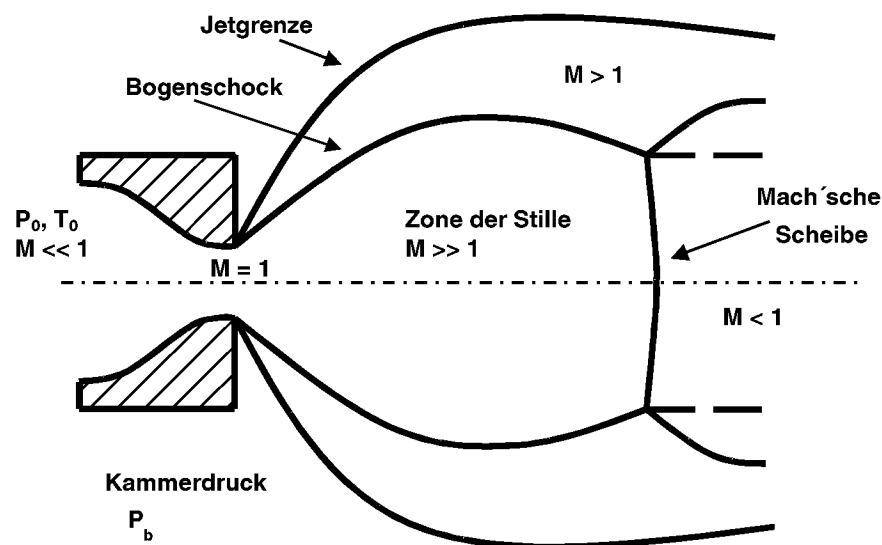


Abb. 4.2: Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion im Kontinuum [70]

Der Kern der Expansion, umrandet von dem System aus Schockwellen, ist isentrop und absolut unabhängig von P_b , da der Überschallstrom keine Kenntnis von der Existenz der Schockwellen besitzt. Aus diesem Grund wird der Kern der Strömung nach Abbildung 4.2 Zone der Stille genannt. Die Position der Mach'schen Scheibe x_M wurde von Bier und Hagena [80] bestimmt und ist durch

$$\frac{x_M}{d} = 0,67 * \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{0,5} \quad \text{mit } d = \varnothing \text{ der Öffnung} \quad (4.2)$$

gegeben. Ashkenas und Sherman [79] verifizierten diese Gleichung anhand von Experimenten für den Bereich $15 \leq P_0/P_b \leq 17.000$. Auffällig ist, dass die Position der Mach'schen Scheibe unabhängig von γ ist, d.h. für alle Gase den gleichen Wert besitzt. Der Durchmesser des Bogenschocks und der Mach'schen Scheibe liegen bei $0,75 \cdot x_M$ bzw. $0,5 \cdot x_M$ (Abweichung $\pm 25 \%$). Diese hängen jedoch sowohl von γ als auch vom Druckverhältnis P_0/P_b ab.

Die vorhergehende Beschreibung geht von einer kontinuumsmechanischen Beschreibung der Expansion aus. Kontinuumsfluss impliziert, dass die Dichte des Gases und somit die Stoßfrequenz der Moleküle während der Expansion hoch genug ist, dass sich lokale thermische Gleichgewichte einstellen können, worüber sich T und P definieren lassen. Dieser Zustand ist bei der oben beschriebenen Anordnung bis zu einem Kammerdruck von etwa $P_b > 10^{-1}$ mbar gegeben [70,77].

Wird P_b weiter abgesenkt, so wird die Stoßfrequenz der Moleküle im Verlauf der Expansion so gering, dass sich keine lokalen thermischen Gleichgewichte mehr einstellen. Es beginnt ein Übergang zu freiem Molekularfluss. Die definierte Schockstruktur nach Abbildung 4.2 geht dabei verloren. Im extremsten Fall $P_b \rightarrow 0$ sind gar keine Schocks mehr vorhanden und das in die Kammer eintretende Gas passt sich durch den allmählichen Übergang zu freiem Molekularfluss dem Kammerdruck P_b an [70,71,81].

Die Zustände des Gases im Kern der Expansion lassen sich, so lange man sich im Kontinuumsbereich befindet, mit Hilfe der Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie der idealen Gasgleichung und der kalorischen Zustandsgleichung berechnen. In Abbildung 4.3 sind die Verhältnisse V/V_∞ , T/T_0 , P/P_0 und ρ/ρ_0 für $\gamma=1,67$ in Abhängigkeit vom relativen Abstand x/d im Kern der Expansion dargestellt. Wie man erkennt, erreicht die Geschwindigkeit bereits bei $x/d = 5$ ca. 98 % von V_∞ .

Im Gegensatz dazu fallen Temperatur, Druck, Dichte und damit die Kollisionsfrequenz der Moleküle mit steigender Entfernung zur Düse stark ab. An einem bestimmten Punkt während der Expansion ist die Dichte des Gases so weit abgesunken, dass die Kollisionsfrequenz der Moleküle nicht mehr ausreicht, Kontinuumsfluss beizubehalten. An dieser Stelle beginnt der Übergang zu freiem Molekularfluss [70,71,81,82].

Bei Abweichung von Kontinuumsbedingungen (sehr niedrige Drücke in der Expansionskammer) verlieren diese kontinuumsmechanischen Betrachtungen ihre Gültigkeit. An deren Stelle treten nun Überlegungen zur kinetischen Gastheorie.

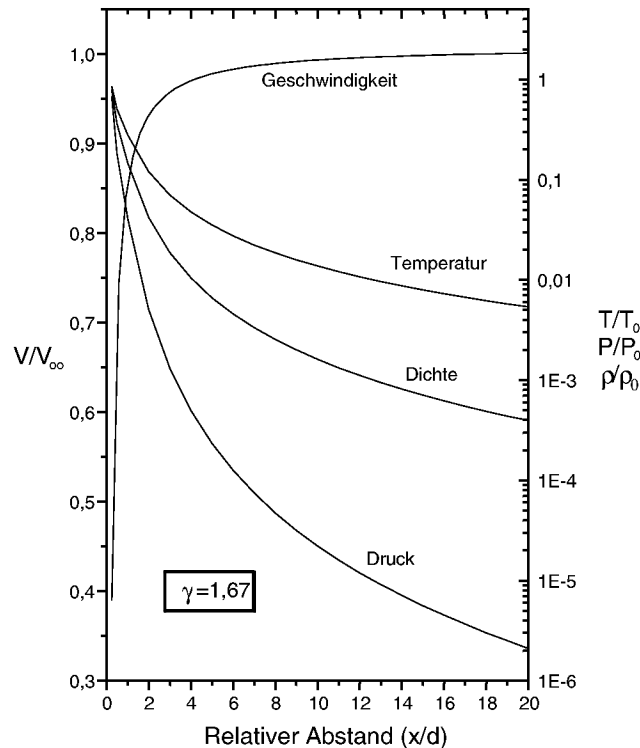


Abb. 4.3: Gaszustände bei der Expansion im Kontinuum in Abhängigkeit vom rel. Abstand x/d

Die Dichte der Teilchen nimmt auch nach dem Beginn des Übergangs von Kontinuums- zu Molekularfluss weiterhin mit $1/x^2$ ab [83]. Die Geschwindigkeiten der Teilchen gleichen sich sowohl axial als auch radial zur Strömungsrichtung mehr und mehr an, bis sie schließlich alle praktisch die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Dieser Zustand der Teilchen wird als Einfrieren bezeichnet. Eine genaue Berechnung des Übergangs zu freiem Molekularfluss mittels Monte Carlo Simulation findet sich bei Bird [84,85].

4.2.3 Erzeugung eines Molekularstrahls im HDMS

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen ändern sich die Verhältnisse in der Expansionskammer, da hier der Kern der Strömung nach Abbildung 4.5 durch eine weitere Öffnung, den Skimmer, extrahiert und daher der Gasstrom an der ungestörten Ausbreitung gehindert wird [81].

Die Meinungen über den günstigsten Kammerdruck P_b gehen in der Literatur weit auseinander. Sie reichen von $P_b = 1$ Torr (Campargue [88,89]) bis zu $P_b < 10^{-4}$ Torr (Anderson and Fenn [86]). In Abbildung 4.4 ist die Strahlintensität in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Frontöffnung und Skimmer bei verschiedenen Kammerdrücken und gleichem Frontöffnungsdurchmesser gegeben. Danach fällt die Strahlintensität unabhängig vom Kammerdruck zunächst stark ab [86].

Das liegt daran, dass bei geringen Abständen des Skimmers zur Frontöffnung das Gas den Skimmer als Kontinuum durchströmt. Das Abfallen der Intensität ist demnach durch die Aufweitung des Strahls während der Expansion begründet. Außerdem wird die Expansion durch Schocks an der Skimmeröffnung gestört.

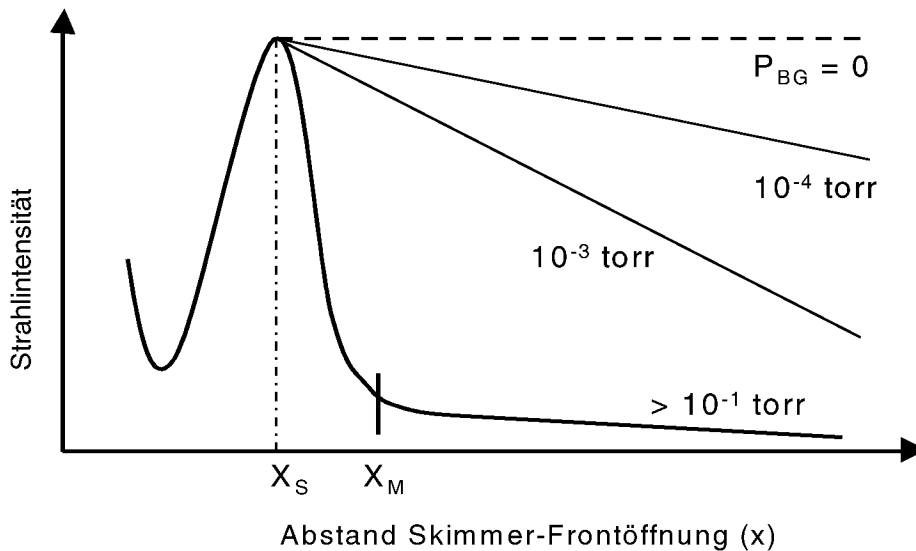


Abb. 4.4: Intensität des Molekularstrahls in Abhängigkeit der Skimmerposition [67]

Nach Durchlaufen eines Minimums steigt die Kurve stark an (vgl. Abb. 4.4). Wie bereits beschrieben, hängt das mit dem Übergang von Kontinuumsfluss zu freiem Molekularfluss des Gases zusammen. Durch die Verdünnung des Gasstromes kommt es zu weniger störenden Reflexionen an den Skimmerwänden. Die optimale Skimmerposition ist nach Abbildung 4.4 unabhängig vom Kammerdruck P_b . Für $P_b = 0$ bliebe die Intensität auch bei größeren Skimmerabständen auf dem Maximum, während sie bei höheren Kammerdrücken abfällt, was in einer Störung des Molekularstrahls durch Untergrundmoleküle aufgrund einer nicht mehr vollständig intakten Schockstruktur begründet ist [77].

Insbesondere bei Drücken $> 10^{-1}$ Torr fällt die Intensität nach Überschreiten eines Maximums stark ab, was vor allem auf die Nähe zur Mach'schen Scheibe zurückzuführen ist. Bei Extraktion des Strahls aus Kontinuums- und Übergangsbereich findet der Übergang zu freiem Molekularfluss hinter dem Skimmer statt.

Abbildung 4.4 könnte zu der Ansicht verleiten, je geringer der Druck in der Kammer, desto besser. Jedoch ist zur Erzeugung sehr geringer Drücke eine außerordentlich hohe Pumpleistung erforderlich. Oder man beschränkt sich auf sehr kleine Frontöffnungsdurchmesser, was wiederum zu geringeren Intensitäten führt. Im Fall höherer Kammerdrücke und vor allem bei

Positionierung des Skimmers nahe des Kontinuumsbereichs ist die Gefahr von Schocks im Bereich der Skimmeröffnung gegeben (vgl. Abb. 4.5) und das Design des Skimmers ist sehr behutsam auszuwählen [87]. Jedoch stellt letzteres eine Möglichkeit dar, trotz niedriger Pumpleistung eine hohe Strahlintensität sicherzustellen. Außerdem wird durch die Schockstruktur nach Abbildung 4.2 und 4.5 das Eindringen von Untergrundmolekülen in den Strahl erschwert [77].

Campargue [88,89] gibt für die optimale Skimmerposition die Korrelation

$$x_s^{mm} = 0.125 * d * \left[\left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{P_0}{P_b} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.3)$$

für einen Druckbereich von $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$ mbar in der ersten Vakuumstufe hinter der Öffnung an. Dabei ist x_s^{mm} der Abstand der Mach'schen Scheibe von der Düse, λ_0 die mittlere freie Weglänge des Gases im Ruhezustand vor der Frontöffnung, und d der Durchmesser der Düse. Gleichung 4.3 wurde von Beijerinck et al. [70] bestätigt, jedoch mit einem Vorfaktor von 1,5 statt 0,125. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf die Wahl unterschiedlicher Düsengeometrien zurückzuführen.

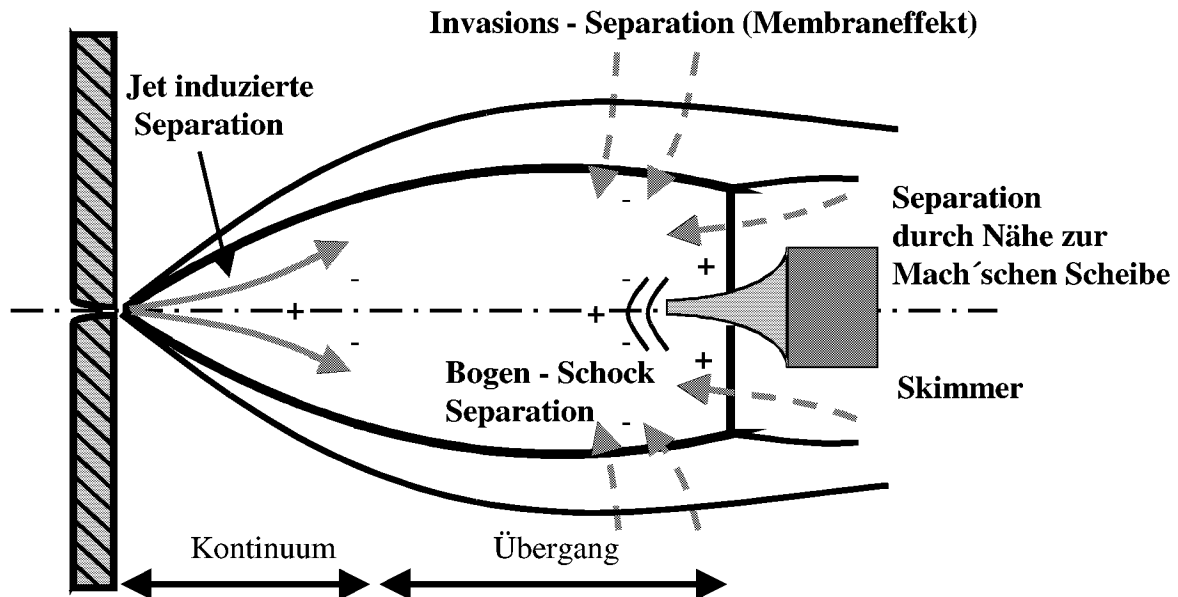


Abb 4.5: Extraktion eines Teils der Strömung mit Hilfe eines Skimmers

In Abbildung 4.5 sind einige Separationseffekte gezeigt, die bei einer Freistrahlexpansion auftreten [90,81]. Auf Bogenschock [73,87], Invasionsdiffusion und Einfluss der Mach'schen Scheibe wurde bereits eingegangen. Eine besondere Stellung nimmt die Strahl (Jet) induzierte Separation ein. Sie ist besonders stark in der Nähe des Düsenausgangs ($x/d < 5$) [71]. Sie beruht

darauf, dass leichte Moleküle nach außen wandern, während sich schwere Moleküle auf der Mittelachse aufkonzentrieren [81-83]. Dadurch kommt es bei Gasmischungen mit sehr schweren und sehr leichten Bestandteilen zu einer Übergewichtung von schweren Molekülen im Massenspektrum. In der Praxis wird versucht, diesen Effekt durch Verwendung von He als Trägergas zu unterdrücken [101]. Das zu analysierende Gas sollte deshalb einen Anteil von 10 - 20 % am Trägergas nicht überschreiten.

4.2.4 Bildung von Clustern

Da der Nachweis von Clustern, wie an späterer Stelle beschrieben wird, als Basis für den Funktionsnachweis eines Hochdruckmassenspektrometers herangezogen wird [71,94], soll an dieser Stelle kurz auf die einzelnen Parameter eingegangen werden, die eine Bildung von Clustern begünstigen. Unter Clustern versteht man die mehrkernige Agglomeration von Molekülen bzw. Atomen [85,86].

Die isentrope Expansion führt zu einem raschen Absinken der Dichte des Gases und der translatorischen Temperatur mit steigender Entfernung von der Düse. Ab einer gewissen Entfernung x/d beginnt der Übergang zu freiem Molekularfluss. Da sich das Gas ab diesem Punkt nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet, kann es aufgrund von lokalen Dichtegradienten dazu kommen, dass der lokale Druck den Dampfdruck des Gases übersteigt. Diese lokale Übersättigung führt zur Bildung von Clustern, wenn nach dem Beginn der Übergangszone die verbleibende Zeit, die die Gasmoleküle verbringen, bevor sie in den freien Molekularfluss übergehen, hinreichend groß ist. Es müssen also Voraussetzungen dafür bestehen, dass sich die Moleküle aneinander anlagern können, andererseits darf die Kollisionsfrequenz auch nicht zu hoch sein, da diese wiederum zu einer Zerstörung der Cluster in die einzelnen Bestandteile führen würde.

Der Ort im Expansionsbereich, in dem die Übersättigung eintritt, ist abhängig vom Eingangsdruck P_0 . Mit zunehmendem P_0 wandert dieser Ort Richtung Düsenöffnung stromaufwärts, unter Beibehaltung aller anderen relevanten Parameter wird also die Bildung von Clustern durch eine Erhöhung von P_0 begünstigt [73]. Ebenso verhält es sich mit dem Öffnungsquerschnitt der Düse. Da die maximale Geschwindigkeit des Gases bei der Expansion unabhängig vom Öffnungsdurchmesser ist, erreichen Expansionen durch eine kleine Düse schneller den freien Molekularfluss als jene durch eine große Düse [93,80]. Demnach ist die Zeit zur Bildung von Clustern bei kleinen Düsen geringer und weniger, vor allem kleinere Cluster, werden gebildet. Als Grenzwert für den Beginn der Bildung von Clustern gilt ein Produkt von

$P_0 D = 10$ (torr·cm) bei Raumtemperatur, mit P_0 als Raumdruck vor der Düse und D als Düsendurchmesser [73]. Unter diesem Wert wird die Bildung von Clustern unterdrückt.

Einen noch stärkeren Einfluss auf den Übersättigungspunkt in der Expansion hat die Temperatur T_0 aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur (Clapeyron-Clausius) [100]. Sehr niedrige Temperaturen begünstigen die Bildung von Clustern, ebenso kann es durch Anhebung der Temperatur T_0 gelingen, Cluster vollständig auszuschließen [93,80,81].

5 Messungen zur Inbetriebnahme des HDMS

Das am IWV-2 aufgebaute HDMS (Hochdruckmassenspektrometer) besitzt gegenüber der in Kapitel 4.1 beschriebenen Anordnung nach Kantrowitz einige wichtige Weiterentwicklungen. Diese betreffen sowohl den konstruktiven Aufbau als auch die verwendeten Komponenten. Abbildung 5.1 zeigt ein Schema des am IWV-2 im Rahmen dieser Arbeit entwickelten HDMS.

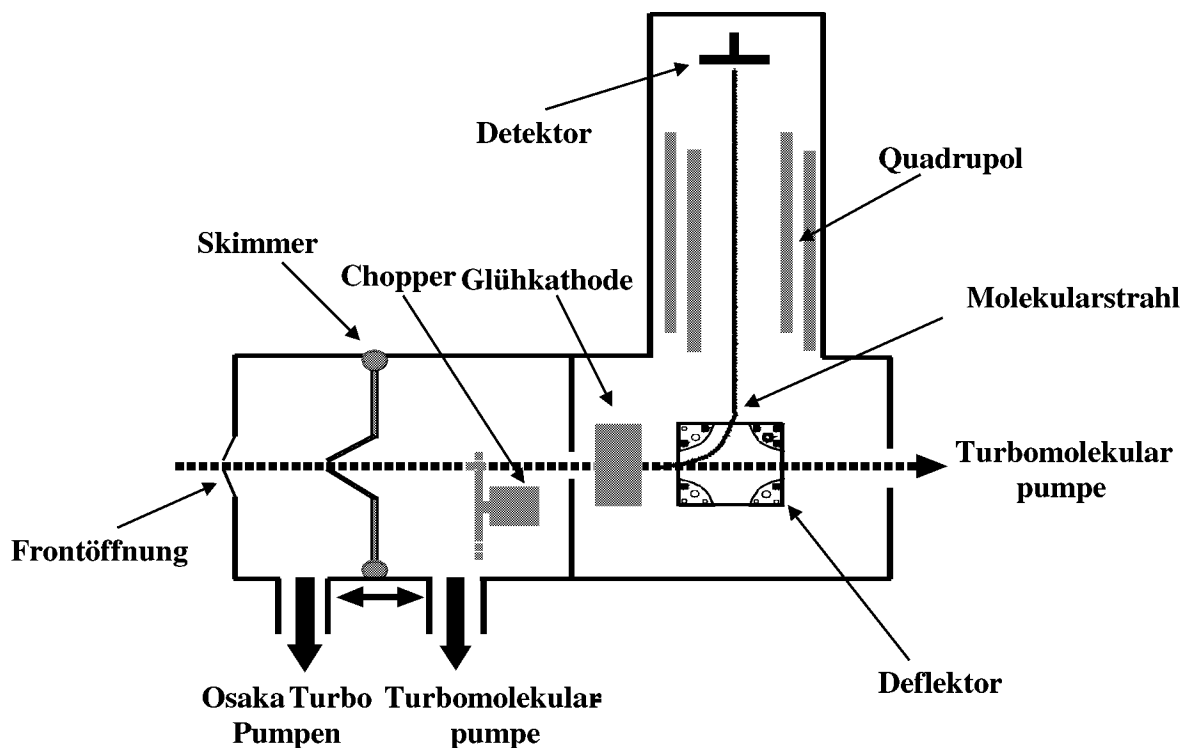


Abb. 5.1: Schema des am IWV-2 aufgebauten HDMS

Die bei früheren Anlagen verwendeten Rootsgebläse zu Erzeugung des Vakuums in der ersten Kammer wurden durch zwei parallel arbeitende Schraubenpumpen (Osaka Turbo Helical Groove) ersetzt. Diese sind wesentlich kleiner als Rootsgebläse und tragen wesentlich zur Kompaktheit des Systems bei. Die Drücke in den einzelnen Kammern konnten auf 10^{-2} mbar (1. Kammer), 10^{-6} mbar (2. Kammer) und 10^{-9} mbar (3. Kammer) gesenkt werden. Die wichtigste Neuerung ist der axial verstellbare Skimmer. Der Abstand zwischen Einlassöffnung und Skimmer kann hierdurch stufenlos in einem Bereich von 5 - 45 mm während einer Messung verstellt werden, wodurch sich die Intensität des Molekularstrahls maximieren lässt (vgl. Kap. 4.2.3). Ein Chopper vor der Einlassblende zur dritten Kammer wurde eingefügt, um die

Aufnahme des Untergrundsignals aus dem Analysatorraum durch das Massenspektrometer zu ermöglichen.

Im Vergleich zu früheren Systemen mit axial angeordnetem Massenspektrometer sorgt die hier gewählte Anordnung mit Ablensystem (Deflektor) dafür, dass nur ionisierte Teilchen in den Analysator gelangen. Der nicht ionisierte Anteil der im Molekularstrahl ankommenden Teilchen trägt so nicht zu einer Verschmutzung des Analysators bei. Ein Überblick über die Komponenten und deren Funktionsweisen des am FZJ aufgebauten HDMS ist im Anhang gegeben.

5.1 Justierung der Blenden

Ein besonderes Problem bei der Inbetriebnahme des Hochdruckmassenspektrometers besteht in der Ausrichtung der zahlreichen Öffnungen und Blenden. Diese müssen zum einen axial genau hintereinander positioniert werden, zum anderen senkrecht zum Querschnitt der Frontöffnung. Eine ungefähre Positionierung der Blenden nach Augenmaß hat sich als nicht ausreichend erwiesen. Daher wurde zur Justierung der in Abbildung 5.2 dargestellte Aufbau verwendet.

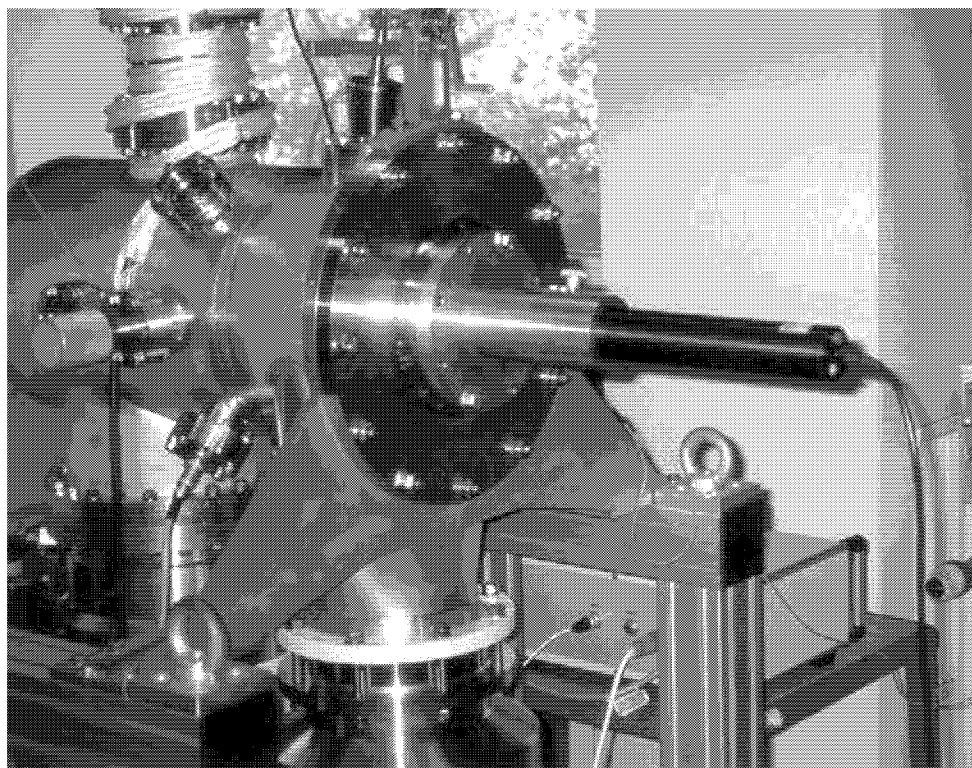


Abb. 5.2: Justierung des Blendensystems mittels Laser

Der Laser wird dazu über einen Flansch mit dem Rezipienten an der Stelle verbunden, an dem im späteren Betrieb die Frontöffnung befestigt wird. Die Konstruktion des Flansches sorgt für einen senkrechten Eintritt des Laserstrahls zur Frontplatte. Der Flansch lässt sich auf der

Frontplatte parallel verschieben. In Abweichung zum ursprünglichen Aufbau wurde am hinteren Ende des Rezipienten ein T-Stück eingefügt und die Turbomolekularpumpe zur Erzeugung des Vakuums in der dritten Kammer vertikal angeordnet. Durch Anordnung einer Glasscheibe auf der horizontalen Rezipientenachse können die Blenden des HDMS justiert werden, ohne die Turbopumpe zu entfernen.

Im ersten Schritt wird der Skimmer entfernt und allein die Blende zwischen zweiter und dritter Kammer justiert, da diese sich in vertikaler Richtung nicht verstellen lässt. Danach wird das Ablenssystem in Position gebracht. Dieses erfordert besonderen Aufwand, da der Deflektor nicht gegenüber der Längsachse des Rezipienten verdreht werden darf, da jeweils am Ein- und Austritt des Deflektors eine Blende angebracht ist. Im letzten Schritt wird der Skimmer eingefügt und das Ergebnis überprüft. Der Laserstrahl muss ungehindert durch den Rezipienten dringen können.

5.2 Funktionsnachweis an permanenten Gasen

Vor dem Einsatz zur Bestimmung des Sorptionsvermögens von Sorptionsmaterialien wurde das am IWV-2 aufgebaute Hochdruckmassenspektrometer einem umfangreichen Funktionstest unterzogen.

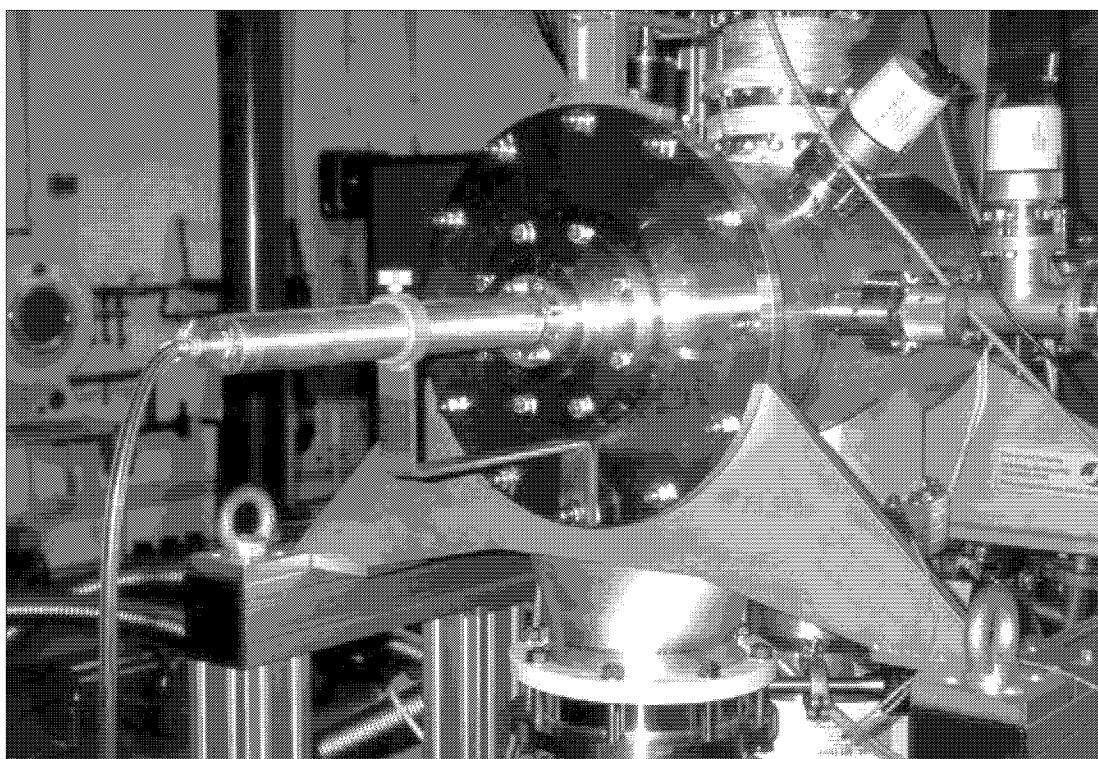


Abb. 5.3 : Aufbau zur Analyse von reinem Gas

Dieser umfasste den Nachweis der Existenz eines Molekularstrahls, einen Empfindlichkeitsnachweis, sowie den Vergleich zwischen theoretisch und in Versuchen ermittelten optimalen Skimmerpositionen. Das für den Funktionsnachweis zu untersuchende Gas (Luft, Argon, Gasmischungen) strömte dem Gerät entweder frei aus dem Raum zu oder wurde dem HDMS durch ein Rohr zugeführt (vgl. Abb. 5.3). Ein Gasüberschuss sorgt dafür, dass die Umgebungsluft nicht in den Gasstrom gelangen kann.

Die beiden für Untersuchungen an kaltem Gas verwendeten Frontöffnungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Begonnen wurde mit einer Konstruktion wie in Abbildung 5.4, linkes Bild gezeigt. Die Bohrung befindet sich hier inmitten einer planen Fläche, die im Bereich der Bohrung eine Vertiefung (\varnothing 15 mm) aufweist, welche eine Dicke von 0,5 mm hat. Außerhalb der Vertiefung besitzt die Platte eine Stärke von 5 mm, um genügend Stabilität zu gewährleisten. Durch die Reduzierung der Wandstärke im Bereich der Bohrung wird die Kondensation des eintretenden Gases minimiert (vgl. Kap. 4.2.4). Der Bohrungsdurchmesser beträgt bei dieser Düse 0,5 mm. Wie man in Abbildung 5.4 erkennt, wurde die gesamte Düse aus Vollmaterial (1.4571) gefertigt. Diese Ausführung bringt den prinzipiellen Nachteil mit sich, dass für eine Änderung des Öffnungsdurchmessers ein komplett neuer Flansch gefertigt werden muss. Aus diesem Grund wurde eine zweite Konstruktion entworfen (Abbildung 5.4, rechte Bildhälfte). Die Frontöffnung besteht hier aus einem Adapterflansch (1.4571) und aus einer Düsenplatte aus Messing. Diese besitzt eine Dicke von 5 mm und ist im Bereich der Bohrung bis auf 0,5 mm vertieft (\varnothing 15 mm).

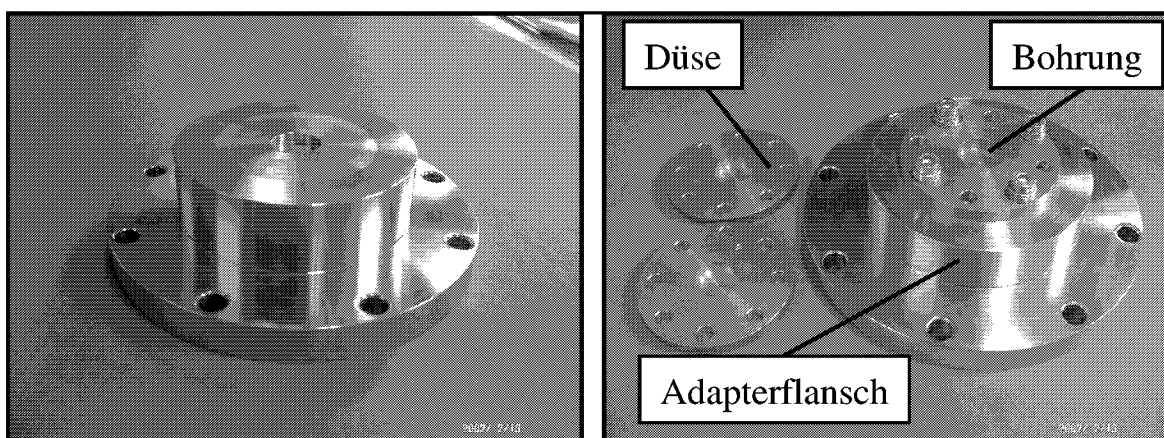


Abb. 5.4: Adapterflansch und Düsen für Gasanalysen bei Umgebungstemperatur

Die Messingplatte wird über einen O-Ring gegenüber dem Unterbau abgedichtet und mit 8 Schrauben verbunden. Diese Konstruktion besitzt gegenüber der anderen den Vorteil, dass bei Bedarf unterschiedlicher Düsendurchmesser lediglich die Messingplatte neu gefertigt werden

muss. Außerdem lassen sich durch die niedrigere Härte dieses Werkstoffes gegenüber 1.4571 insbesondere bei Durchmessern von kleiner als 2,5 mm wesentlich genauere Bohrungen realisieren.

5.2.1 Nachweis eines Molekularstrahls

Ein Nachweis für die Existenz eines Molekularstrahls ist das Auftreten von **Clustern** in den Spektren [98,99,94]. Im Falle von Luft lassen sich so H₂O-Cluster (Masse 55, 73, 91...) bis zur Masse 250 beobachten [71]. Abbildung 5.5 zeigt das Spektrum der Raumlufte. Man erkennt die H₂O-Cluster beginnend bei Masse 37 ($[(\text{H}_2\text{O})_2\text{-H}]^+$) mit jeweils einem Abstand von 18 Atommasseneinheiten (amu^{*}) (Molekülmasse H₂O). Masse 40 entspricht Argon, Masse 44 ist CO₂, entstanden an der Glühkathode des Ionisators.

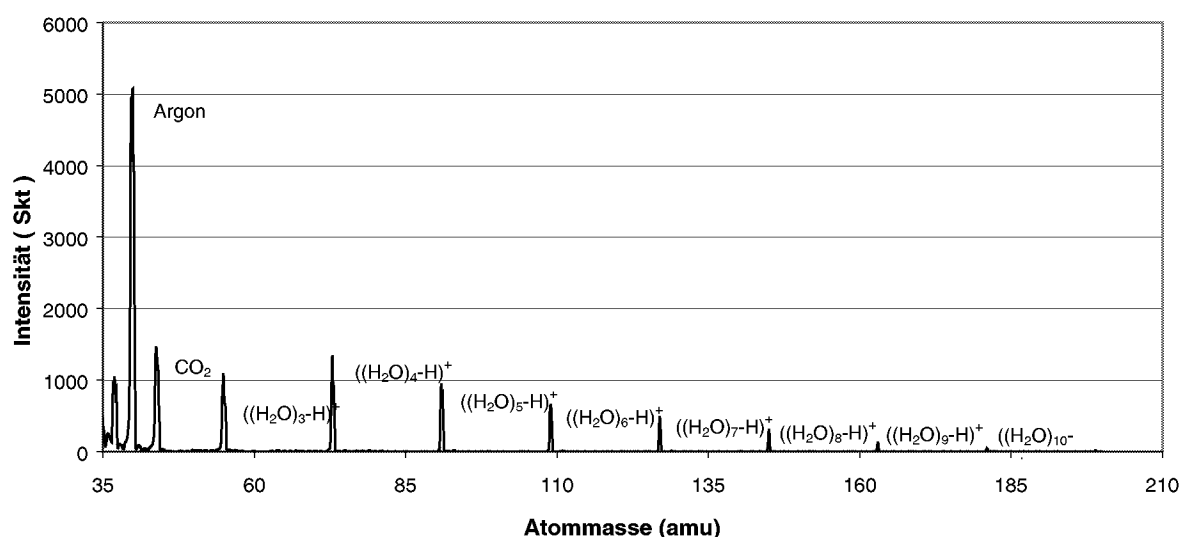


Abb. 5.5: Spektrum der Raumlufte mit H₂O-Clustern

Voraussetzung für den Nachweis von Clustern im Spektrum ist die optimale Ausrichtung der einzelnen Kammeröffnungen (Frontöffnung, Skimmer, Blende zwischen zweiter und dritter Kammer) und der Eintrittsblende des Analysatorstabes. Alle Öffnungen müssen in einer Linie senkrecht zur Düsenöffnung angebracht sein, damit der Molekularstrahl ungehindert zum Ionisator in der dritten Kammer gelangt. Ist die Ausrichtung nicht korrekt, wird der Strahl auf seinem Weg gestört und die Cluster werden zerstört. Die Justierung des HDMS erfolgte, wie oben beschrieben, mittels Justierlaser.

* : Atomic Mass Unit, 1 amu entspricht 1/12 der Masse von ¹²C

Der extremste Fall der Clusterbildung ist das Auftreten von Argon-Clustern (aufgrund extrem niedriger Bindungsenergien zwischen den einzelnen Argonatomen) bei der Verwendung von Argon als Analysegas [94,97]. Hierzu wird die Frontöffnung reinem Argon bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar ausgesetzt. Auf diese Weise lassen sich Argon-Cluster bis zur Masse 400 (Ar_{10}) nachweisen. Abbildung 5.6 zeigt ein Argonspektrum im Massenbereich 35 - 400.

Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Cluster zueinander lässt sich durch geeignete Wahl der Größe von Frontöffnung und Skimmerdurchmesser verändern. Kleine Skimmerdurchmesser erhöhen den Anteil der Argonmoleküle mit hohen Massenzahlen. Bei großen Skimmerdurchmessern erhöhen sich durch den hohen Druck im HDMS (vor allem in der zweiten Kammer) die Wechselwirkungen von Untergrundmolekülen und Molekularstrahl, wodurch die Cluster zerstört werden.

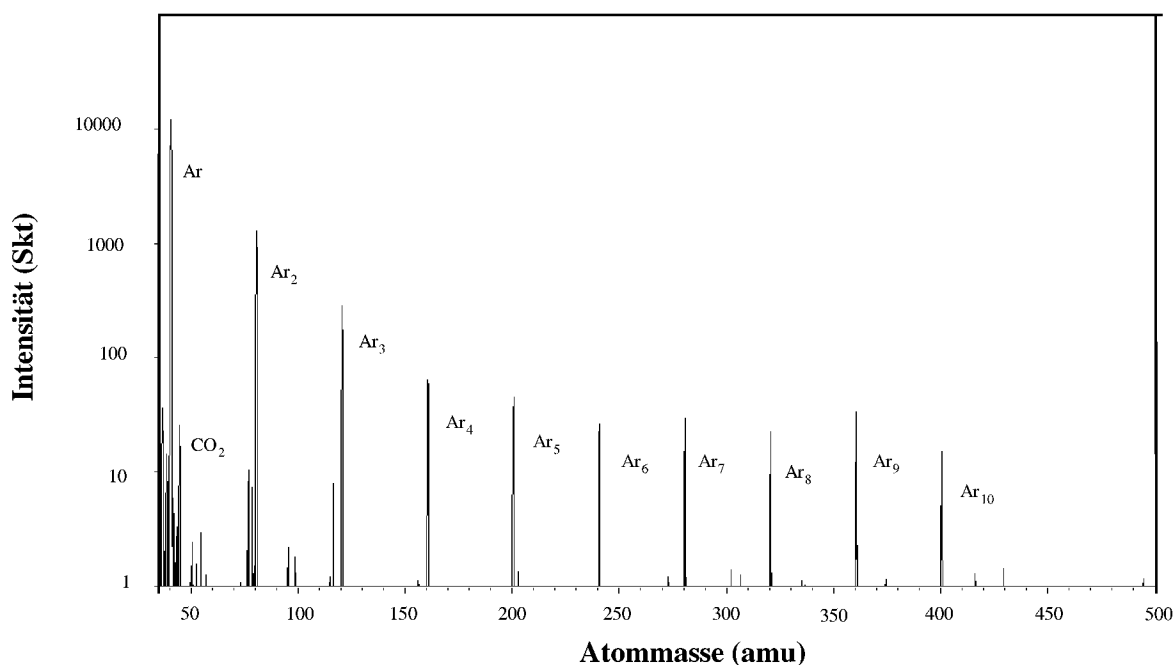


Abb. 5.6: Argoncluster im Spektrum von reinem Argon

Das Spektrum in Abbildung 5.6 wurde mit einem Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,0 mm und einer Eintrittsöffnung von 0,4 mm erstellt. Das Verhältnis von Ar_2 zu Ar liegt in diesem Fall bei ca. 10 %.

In Kapitel 4.2.4 wurde die Bildung von Clustern in einem Molekularstrahl beschrieben. Dabei wurde der untere Grenzwert für die Bildung von Clustern mit $P_0D = 10 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$ angegeben. Im oben genannten Fall der Analyse von reinem Argon bzw. Luft bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ergibt sich $P_0D \approx 30 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$. Die Bildung von Clustern in den Spektren ist

demnach unter den gewählten Bedingungen zu erwarten. Neben der Abhängigkeit vom Druck des Mediums ist die Bildung von Clustern auch von der Temperatur des zu untersuchenden Mediums abhängig [87]. Dieser Zusammenhang konnte auch im Experiment nachgewiesen werden. Bereits bei einer Anhebung der Gastemperatur um 200 K konnte die Bildung von Wasserclustern unterbunden werden.

5.2.2 Optimale Skimmerposition und Einfluss des Skimmerdurchmessers

Die Position des Skimmers hat nach Kapitel 4.2.3 großen Einfluss auf die Strahlintensität und ist bei konstanter Gastemperatur und konstantem Druck abhängig vom Durchmesser der Eintrittsöffnung und dem Durchmesser des Skimmers. In mehreren Versuchen wurde die Intensität von Argon in Luft in Abhängigkeit von der Skimmerposition bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt Abbildung 5.7. Darin sind die Intensitäten von Argon (Masse 40) in Luft über dem Abstand zwischen Frontöffnung und Skimmer für verschiedene Durchmesser der Eintrittsöffnung aufgetragen. Wie man leicht sieht, verschiebt sich das Intensitätsmaximum mit steigendem Düsendurchmesser zu größeren Abständen hin. Dieser Zusammenhang wird auch in der Literatur beschrieben. Die Begründung dafür liegt in den bei großen Düsendurchmessern großen Ausmaßen der Expansionszone und dem höheren Massenfluss durch die Düse.

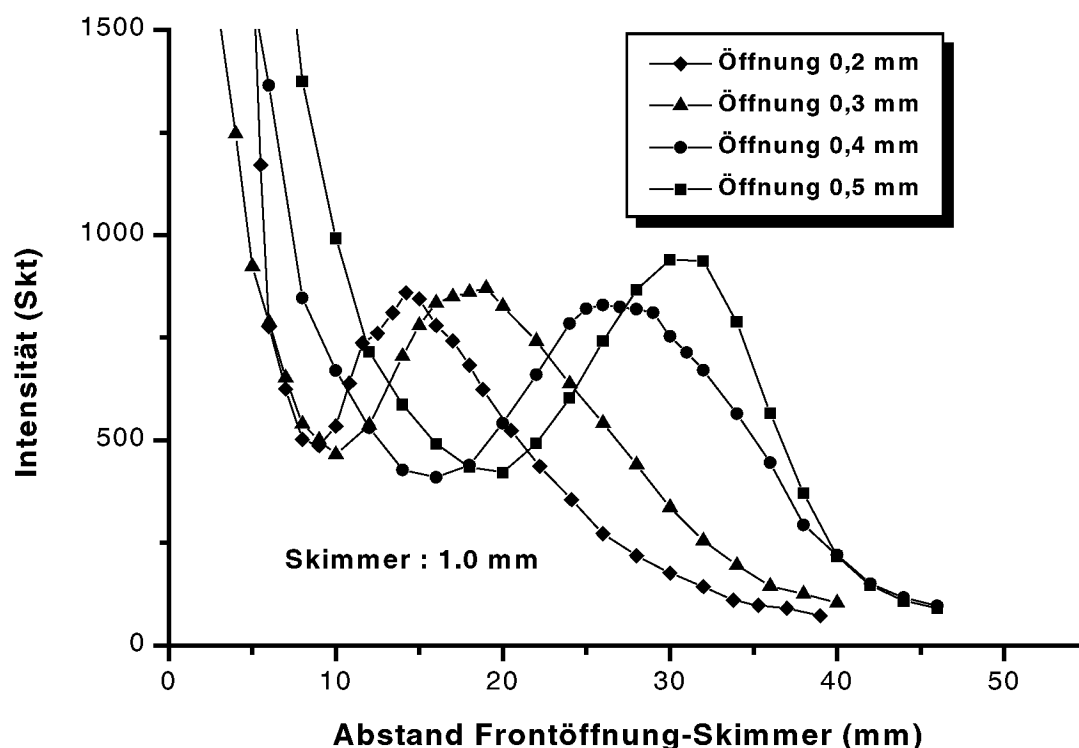


Abb. 5.7: Intensität von Ar in Abhängigkeit des Abstands zwischen Eintrittsöffnung und Skimmer bei unterschiedlichen Durchmessern der Eintrittsöffnung

Bei groß dimensionierten Düsen bewegt sich die optimale Position für den Skimmer von der Eintrittsöffnung weg. Abbildung 5.7 beschreibt die Verhältnisse für einen Skimmerdurchmesser von 1,0 mm bei verschiedenen Durchmessern der Eintrittsöffnung. Zusätzlich wurden die gleichen Versuche auch mit größeren Skimmern (\varnothing 1,2 – 1,5 mm) durchgeführt. Den Einfluss des Skimmerdurchmessers auf die Position der Intensitätsmaxima beschreibt Tabelle 5.1. Die optimale Position für den Skimmer verschiebt sich mit größer werdendem Skimmerdurchmesser zu größeren Abständen des Skimmers von der Frontöffnung. Eine Begründung dafür liefert Abbildung 5.8.

Tab. 5.1: Einfluss von Skimmerdurchmesser und Düsendurchmesser auf die Position des Intensitätsmaximums für Argon in Raumluft

Optimale Position [mm] in Abhängigkeit des Skimmer- \varnothing	\varnothing Düse [mm]			
	0,2	0,3	0,4	0,5
Skimmer 1,0	15	20	26	31
Skimmer 1,2	16	21	28	33
Skimmer 1,5	18	22	30	34

Je näher der Skimmer in Richtung der Düse verschoben wird, desto stärker weitet sich der Strahl nach Verlassen des Skimmers auf. Übertrifft die Ausweitung des Strahls den Durchmesser der Blende zur dritten Kammer, so kommt es an der Kammerwand zu Reflexionen.

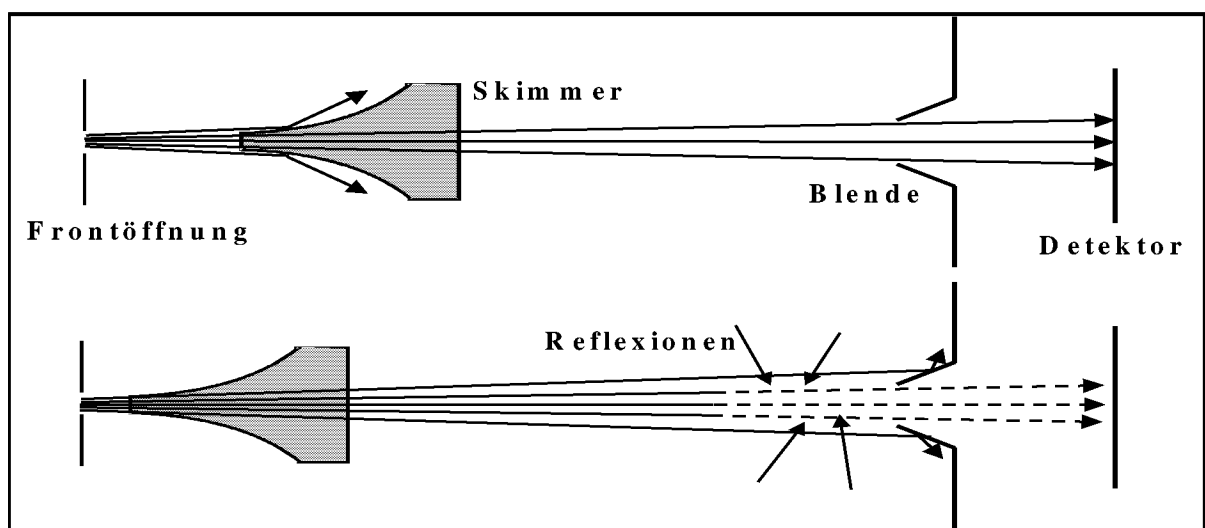


Abb. 5.8: Strahlverlauf in Abhängigkeit der Skimmerposition

Diese setzen die Intensität des Molekularstrahls herab. Da der Öffnungsdurchmesser der Blende festliegt, muss der Skimmer so nah an die Düse herangefahren werden, dass der Strahldurchmesser kleiner ist als der Blendendurchmesser. Zum besseren Verständnis und zur Kontrolle dieser im Experiment gefundenen Zusammenhänge wurden die optimalen Skimmerpositionen für die Messung von Argon in Luft in Abhängigkeit vom Durchmesser der Eintrittsöffnung mit Hilfe der mathematischen Korrelation von Campargue (vgl. Gleichung 4.3) berechnet und mit den Ergebnissen der Experimente verglichen.

In die Campargue'sche Gleichung [88,89] geht die mittlere freie Weglänge λ_0 der Gasmoleküle vor der Eintrittsöffnung ein. Diese berechnet sich nach der Gleichung

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

Darin ist n die Teilchendichte und σ der Stoßquerschnitt. Im Falle eines rein monoatomaren Gases gilt $\sigma = \pi d^2$, wobei d dem Atomdurchmesser entspricht. Im Falle von Gasmischungen ist die Bestimmung von σ schwierig, vor allem bei Mischungen aus mehr als zwei Komponenten.

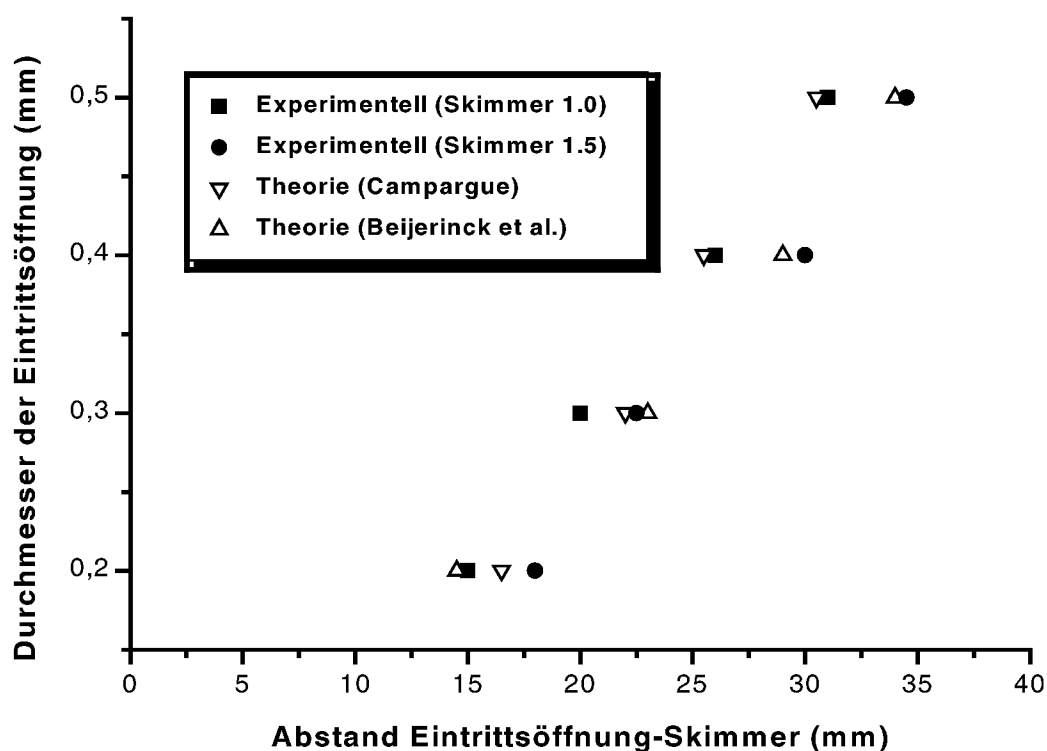


Abb. 5.9: Vergleich experimenteller Daten zur optimalen Position des Skimmers mit den Daten von mathematischen Berechnungen

Daten zur kinetischen Gastheorie sind in der Literatur sehr großen Schwankungen unterworfen. Daher ist es sinnvoll, auf eine genaue Berechnung zu verzichten und aus den gegebenen Daten

einen mittleren Moleküldurchmesser zu bestimmen und daraus den Stoßquerschnitt, in diesem Fall für Argonatome in Luft, abzuschätzen. Die Literaturwerte betragen für den Moleküldurchmesser von Stickstoff 0,368 – 0,385 nm und für den Atomdurchmesser von Argon 0,333 - 0,342 nm [70,100]. Der Moleküldurchmesser von Sauerstoff wird mit 0,35 nm angegeben. Um dem höheren Anteil von Stickstoff in Luft (0,79 %) Rechnung zu tragen, wurde der mittlere Moleküldurchmesser von Luft mit $d_{\text{Luft}} = 0,36$ nm festgesetzt. Daraus ergibt sich ein Stoßquerschnitt von $\sigma_{\text{Luft}} = 4,07 \cdot 10^{-19} \text{ nm}^2$ und eine mittlere freie Weglänge bei Raumtemperatur von $\lambda_{\text{Luft}} = 70$ nm. Abbildung 5.9 zeigt die mit Hilfe der Beziehung von Campargue [88,89] berechnete optimale Skimmerposition im Vergleich zu den im Experiment gefundenen Werten. Bei der Beziehung von Campargue wurde mit einem Vorfaktor von 0,115 statt 0,125 gerechnet. In der Literatur wird auf die Möglichkeit zur Anpassung dieses Vorfaktors hingewiesen. Eine weitere Möglichkeit für die Berechnung der optimalen Position besteht in der Verwendung der Gleichung von Beijerinck [102] et al.

$$x_S^{nm} = x_M / \left(\frac{\epsilon \lambda_M}{x_M} \right) \quad (5.1)$$

Wegen der Komplexität der Bestimmung von λ_M (mittlere freie Weglänge der Moleküle an der Mach'schen Scheibe) wird an dieser Stelle jedoch nicht näher darauf eingegangen.

Wie man erkennt, geben die durch die Beziehung nach Campargue berechneten Werte die im Versuch bestimmten Werte für einen Skimmerdurchmesser von 1,0 mm mit einer Abweichung von 10 % sehr gut wieder. Lediglich bei sehr kleinen Düsendurchmessern ergeben sich Abweichungen. Unter Beachtung der Unsicherheiten bei den Rechnungen, wie z.B. der Abschätzung eines mittleren Stoßquerschnittes für das Gas sowie der Ableseungenauigkeit bei der Bestimmung der Position des Skimmers, kann von einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis gesprochen werden.

Der Vergleich dient dazu, die Funktionstüchtigkeit des Gerätes nachzuweisen. Für die Versuche wurde die beste Position des Skimmers durch Vorversuche ermittelt und diese dann in den Experimenten verwendet.

In Kapitel 5.2.1 wurde der Nachweis für die Existenz eines Molekularstrahls über das Auftreten von Clustern im Spektrum geführt. Aufgrund sehr schwacher Bindungen zwischen den Atomen ist ein Nachweis schwierig, da die Cluster in ihre einzelnen Komponenten zerfallen, wenn die Blenden im HDMS nicht optimal angeordnet sind. So wurden als weiteres Beispiel und aufgrund

der besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur weitere Versuche zur Untersuchung des Einflusses des Skimmerdurchmessers und des Abstands Skimmer - Düse auf die Intensität des Molekularstrahls durchgeführt. Dabei wurde die Intensität des Dimeren von Argon (Ar_2) mit der Masse 80 bei der Messung von reinem Argon bei $T_0 = 293 \text{ K}$ als Indikator gewählt. In Abbildung 5.10 ist das Ergebnis für Durchmesser der Düse von 0,2 - 0,5 mm und Skimmerdurchmesser von 1,0 - 1,5 mm aufgezeichnet. Wie in der Literatur beschrieben, muss der Skimmer zum Erreichen einer maximalen Intensität bei zunehmendem Skimmerdurchmesser weiter von der Düse entfernt positioniert werden. Auch erkennt man in Abbildung 5.10 das in Kapitel 4.4 beschriebene steile Abfallen der Intensität bei großen Durchmessern der Eintrittsöffnung und damit zunehmenden Drücken in der Expansionskammer.

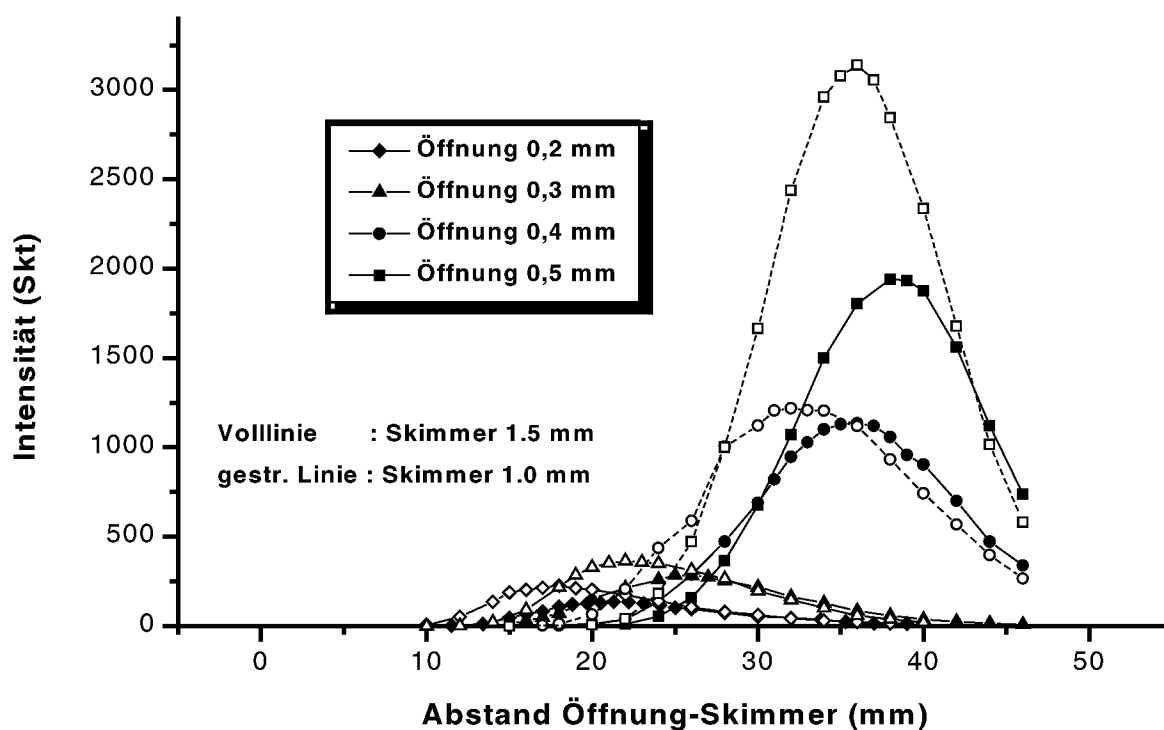


Abb. 5.10: Intensität des Argondimeren in Abhängigkeit der Skimmerposition

Vergleicht man schließlich Abbildung 5.7 und Abbildung 5.10 so fällt auf, dass bei Wahl gleicher Durchmesser von Eintrittsöffnung und Skimmer die Positionen des Skimmers für die maximale Intensität des Argondimeren stets weiter von der Düse entfernt liegen als die Position für maximale Intensität des Monomeren. Als Beispiel diene die optimale Position des Skimmers bei einem Skimmerdurchmesser von 1 mm und einem Düsendurchmesser von 0,5 mm. Die maximale Intensität für das Argondimer befindet sich nach Abbildung 5.10 bei 36 mm, während die maximale Intensität für das Monomer bei 31 mm zu finden ist.

5.2.3 Einfluss des Drucks in der Expansionskammer

In Kapitel 4.2.3 wurde der Einfluss des Drucks P_b in der ersten Kammer eines Hochdruckmassenspektrometers beschrieben. Die Höhe des Drucks ist direkt mit der Zahl der Untergrundmoleküle verknüpft und hat damit Einfluss auf das Abfallen der Intensität nach Überschreiten des Intensitätsmaximums. Der Druck in der Kammer ist allein durch die Pumpenleistung und die Größe der Eintrittsöffnung vorgegeben. Da die Pumpenleistung vorgegeben ist, ist eine Beeinflussung des Druckes P_b nur durch die Wahl des Durchmessers der Eintrittsöffnung möglich. Auf diese Weise lässt sich eine Normierung erreichen, indem man den Abstand zwischen Eintrittsöffnung und Skimmer durch den Durchmesser der Eintrittsöffnung dividiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 aufgetragen. Darin sind zusätzlich die durch die unterschiedlichen Kammerdrücke hervorgerufenen P_b eingezeichnet. Vergleicht man Abbildungen 4.4 und 5.11, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der in den Versuchen gefundenen Ergebnisse mit der Theorie.

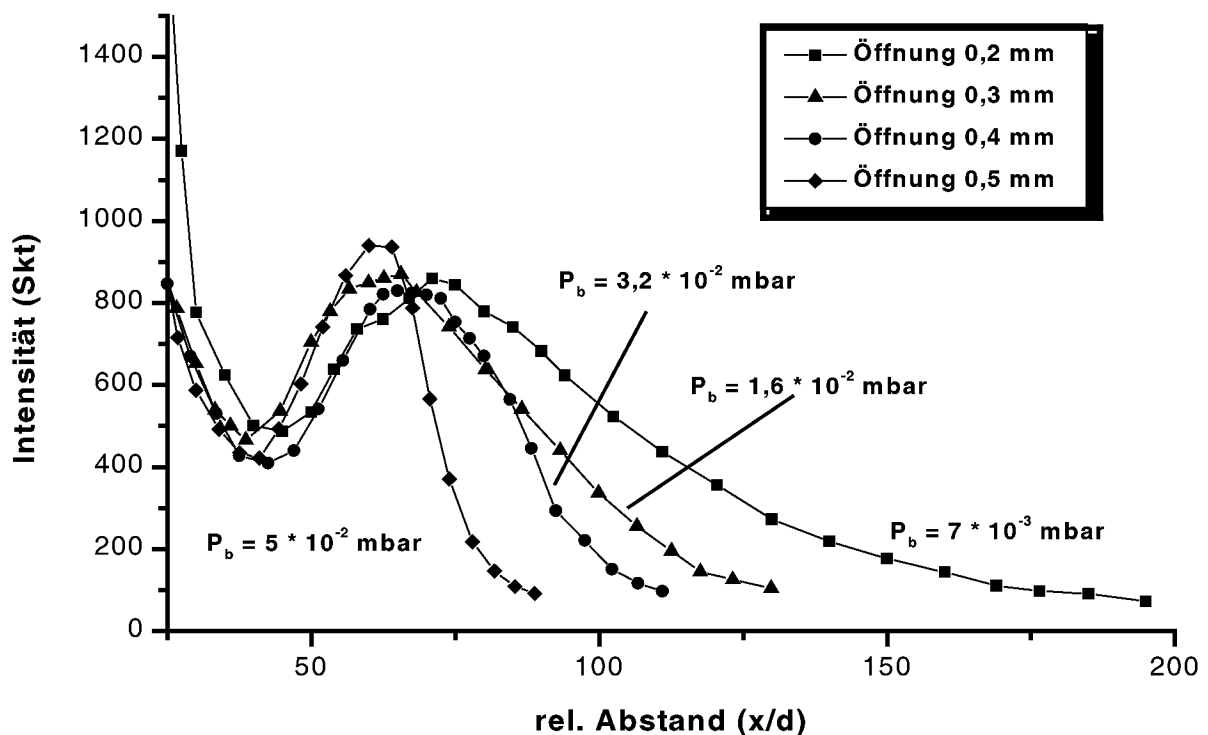


Abb. 5.11: Intensität von Argon (Masse 40) in Abhängigkeit des relativen Abstandes x/d

Je niedriger der Druck in der Kammer, desto flacher fällt die Intensität nach Überschreiten des Maximums ab. Die Erklärung liegt zum einen in der mit steigendem Druck höheren Anzahl von Untergrundmolekülen, die den Strahl aufgrund einer nicht vollständig vorhandenen

Schockstruktur auf dem Weg durch den Raum bis zum Skimmer stören. Zum anderen kommt es durch den hohen Druck in der zweiten Kammer, der durch den größeren Massenfluss hervorgerufen wird, zu einer Störung des Molekularstrahls jenseits der Skimmeröffnung. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert.

5.2.4 Empfindlichkeitsnachweis

Als Nachweis für die hohe Empfindlichkeit des HDMS bot sich der Nachweis verschiedener Edelgase (Krypton, Xenon) in der Raumluft an. Nachteilig erwies sich hier die Aufstellung des HDMS im Kontrollbereich des IWV-2, da die Luft in diesen Räumen mit organischen Stoffen (Lösemittel, Öle etc.) belastet war und keine Möglichkeit zur Frischluftzufuhr bestand. Gerade in den unteren Massenbereichen lassen sich organische Verbindungen und deren Fragmente deutlich nachweisen und erschweren den Nachweis von Edelgasen im Massenspektrum.

Krypton kommt in der Luft mit einer Häufigkeit von 1,2 ppm vor und besitzt 6 Isotope. Das Massenspektrum und die Isotopenverteilung sind Abbildung 5.12 zu entnehmen. Zum Vergleich sind in das Massenspektrum die tatsächlichen relativen Häufigkeiten der einzelnen Isotope in Luft eingezeichnet (schwarze Balken). Wie aus der Abbildung 5.12 ersichtlich, stimmt die Isotopenverteilung sehr gut mit dem Massenspektrum überein.

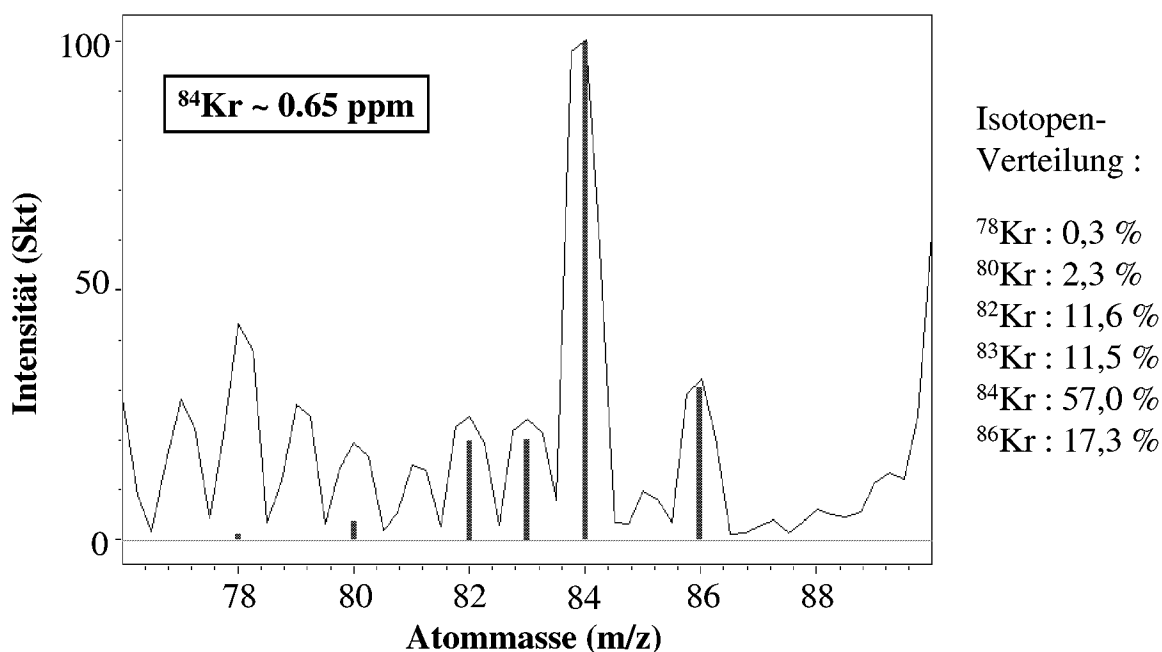


Abb. 5.12: Massenspektrum von Krypton in Raumluft

Lediglich im Massenbereich unter Masse 80 treten große Abweichungen auf, die jedoch durch den Untergrund in der Anlage und die Verschmutzung der Raumluft zu erklären sind. Mit dem Nachweis von Krypton in Raumluft (häufigstes Isotop $^{84}\text{Kr} \sim 0,65 \text{ ppm}_{\text{vol}}$) wurde der Beweis für eine Nachweisgrenze des HDMS kleiner $1 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ geführt.

Weiterhin erfolgten Messungen im Bereich der Massen 130 - 140. Dabei ergab sich das in Abbildung 5.13 gezeigte Massenspektrum. Die einzelnen Signale lassen sich eindeutig dem Xenon zuordnen, das in der Luft mit einer Häufigkeit von $80 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ vorkommt. Die Häufigkeit des am meisten vorkommenden Xenonisotops mit der Masse 132 beträgt etwa $21 \text{ ppb}_{\text{vol}}$. Die Xenonisotope im Massenbereich unter Masse 130 lassen sich nicht nachweisen, da hier Ionen der Wassercluster mit den Massen 127 und 129 vorliegen, deren Intensitäten die Intensität der Xenonisotope in diesem Bereich um ein vielfaches übersteigen.

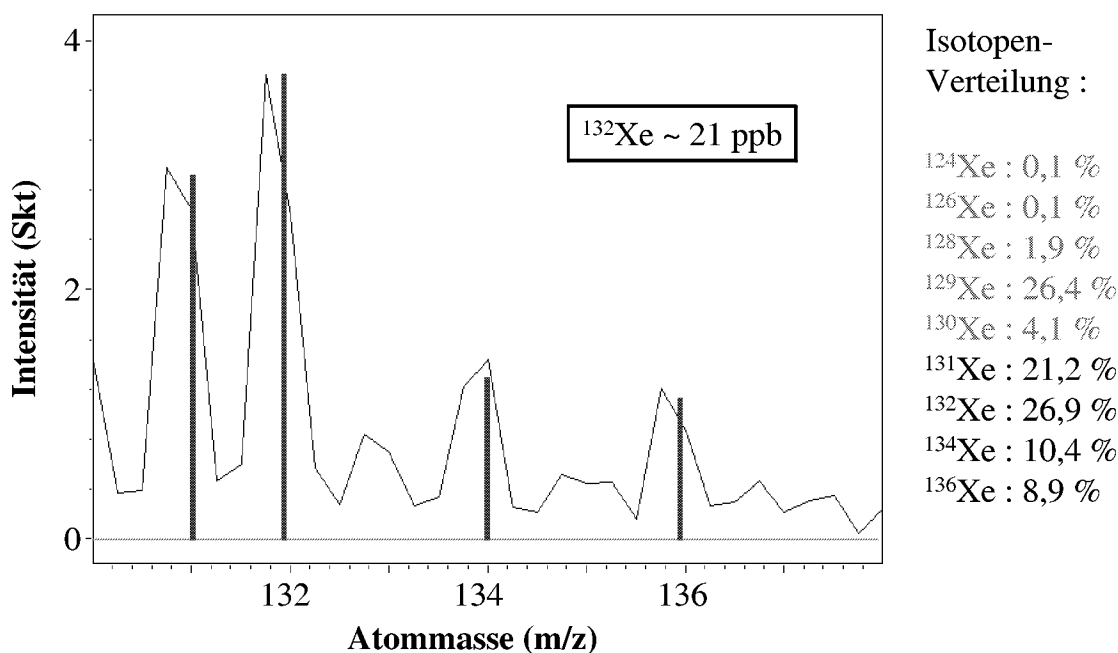


Abb. 5.13: Massenspektrum von Xenon in Raumluft im Bereich größer Masse 130

Vergleicht man die tatsächliche relative Isotopenhäufigkeit nach Abbildung 5.13 (schwarze Balken) mit dem Massenspektrum, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Somit ist der Beweis für eine Nachweisgrenze des HDMS unter $20 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ gegeben. Zu beachten ist jedoch, dass die Zeit zur Aufnahme der beiden oben gezeigten Spektren bei etwa 2 min lag. Bei kürzerer Abtastzeit sind Einbußen bei der Nachweisgrenze in Kauf zu nehmen. Prinzipiell lässt sich Xenon aufgrund des größeren Ionisationsquerschnitts besser nachweisen als Krypton.

Auf einen weiteren Punkt sei kurz eingegangen. Die Nachweisgrenze hängt neben der Aufnahmedauer erheblich von der Wahl des verwendeten Trägergases ab. Wird ein Gas mit hohen Atommassen analysiert, so lässt sich die Nachweisgrenze durch Verwendung eines Trägergases mit sehr niedrigen Atommassen stark erhöhen. Die Begründung dafür liegt in den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Separationseffekten. Aus diesem Grund hat sich in der Hochdruckmassenspektrometrie die Verwendung von Helium als Trägergas durchgesetzt.

5.3 Kalibrierung des Analysators

Zur Kalibrierung gehört zum einen der Abgleich der Massenskala, zum anderen die Überprüfung der relativen Intensitäten einzelner Spezies mit bekanntem Molekulargewicht. Die relativen Intensitäten im Massenspektrum hängen stark von den Linseneinstellungen der Optik, insbesondere dem Deflektorsystem, ab. Mit Hilfe des Deflektorsystems lassen sich gezielt einzelne Massen diskriminieren, weswegen auf die Kalibrierung nicht verzichtet werden darf.

In der Regel bedient man sich zur Kalibrierung eines Quadrupols handelsüblicher chemischer Verbindungen mit langkettigen Molekülen und hohem Molekulargewicht (> 500), die bei Elektronenstoß ein bestimmtes Fragmentierungsmuster aufweisen [94]. Beispiele für Kalibriersubstanzen sind z.B. Perfluorokerosin (PFK), Perfluorotrihexylamin (FC-71) oder Perfluorotributylamin (PFTBA bzw. FC-43). Die Substanz wird üblicherweise direkt in den Analysatorraum eingelassen. Im Falle des HDMS wird PFTBA benutzt. Das Molekulargewicht beträgt 671. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, die Substanz in die dritte Kammer thermisch einzulassen. Aus diesem Grund müssen die PFTBA Dämpfe durch die Frontöffnung angesaugt werden. Dazu wird der Aufbau nach Abbildung 5.14 benutzt. Ein Gummistopfen wird mit einem Loch versehen, in das ein kleines Glas-probenfläschchen, gefüllt mit geringen Mengen PFTBA, gepresst wird. Der Stopfen wird dann vor die Düse gebracht und saugt sich daran fest. Das Fläschchen ist gegenüber dem Stopfen abgedichtet. Der Dampfdruck von PFTBA ist hinreichend hoch, so

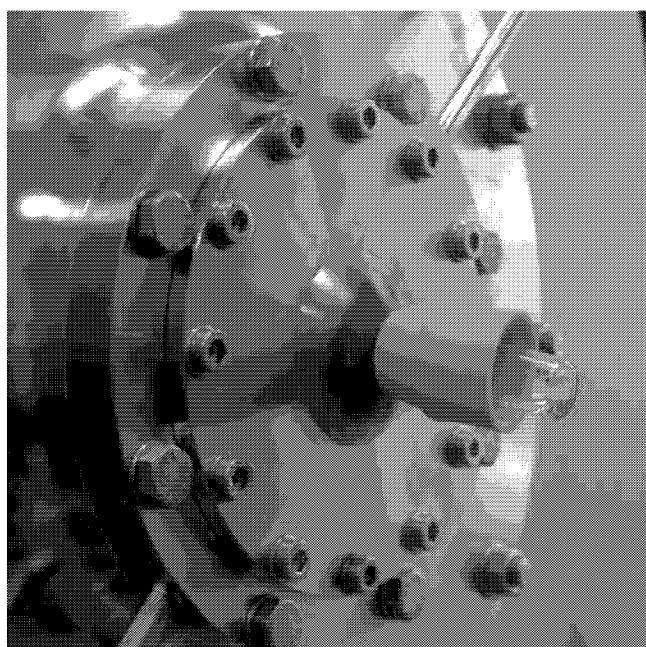


Abb. 5.14: Aufbau zur PFTBA Kalibrierung

dass vom Gerät reiner PFTBA-Dampf angesaugt wird. Abbildung 5.15 zeigt ein Spektrum von PFTBA, das mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung erzeugt wurde.

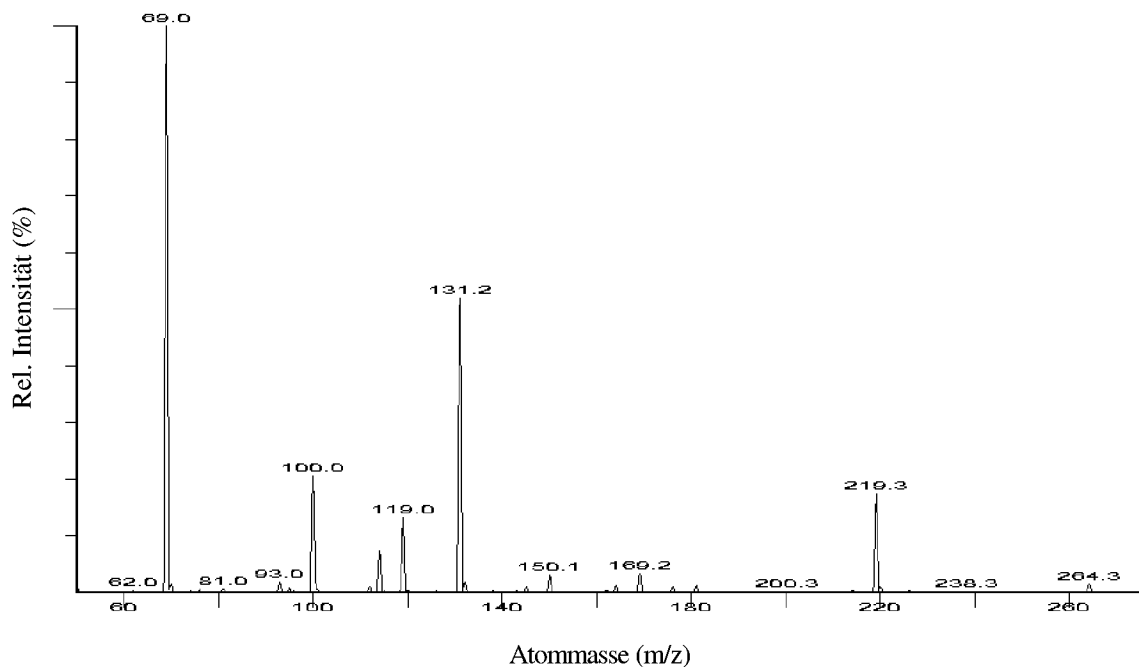


Abb. 5.15: Spektrum von PFTBA-Dampf, eingelassen über die Frontöffnung des HDMS, Kathodenspannung -50 eV

Tabelle 5.2 zeigt die häufigsten Ionen im Massenspektrum von PFTBA mit ihren relativen Häufigkeiten. Das gesamte Massenspektrum ist der SIS Datenbank [103] zu entnehmen.

Tab. 5.2: Vergleich der rel. Häufigkeiten der im Massenspektrum von PFTBA bei $T = 293\text{ K}$ detektierten Ionen mit den Angaben in der SIS - Datenbank

Atommasse (m/z)	rel. Häufigkeit (%)	Massenspektrum (%)	Abweichung (%)
69	100	100	0
70	1.1	ca. 1	+/- 10
76	0.7	< 1	-
81	0.6	< 1	-
93	1.3	< 2	-
100	17.7	22	20
114	7.9	8.0	< 2
119	13.0	14.0	8
131	47.9	52	8
150	2.8	3	7
169	4.0	3.5	12

Bei der PFTBA Kalibrierung ist zu beachten, dass die Fragmentierungsmuster in der Literatur für diesen Stoff nur für 70 eV gegeben sind. Für das HDMS wird eine Ionisationsenergie von lediglich 30 eV verwendet, um eine Fragmentierung der gemessenen Spezies zu minimieren. Die Relevanz der auf diese Weise erzielten Einstellungen für den späteren Versuchsbetrieb muss daher angezweifelt werden, da die Änderung der Ionisationsenergie auch eine Anpassung aller anderen Linseneinstellungen erfordert.

Ein anderer Weg das HDMS zu kalibrieren, bzw. eine geeignete Linseneinstellung zu finden, liegt darin, eine Gasmischung mit bekannter Zusammensetzung zu verwenden. In diesem Fall wurde eine Mischung aus Neon (33,3 %), Krypton (33,3 %) und Xenon (33,3 %) verwendet. Das Gemisch wird in geringen Mengen (< 5 %) dem Trägergas, meist Helium, zugegeben. Danach werden die Potentiale der Linsen so eingestellt (vgl. Anhang), dass das Spektrum der tatsächlichen Zusammensetzung des Gasgemisches entspricht. Zu beachten ist dabei, dass die Intensitäten noch durch die relativen Ionisationsquerschnitte σ_i dividiert werden müssen.

Tab. 5.3: Ionisierungsquerschnitte ausgewählter Moleküle nach Mann [104]

Molekül	Ionisierungsquerschnitt in 10^{-20} m^2	Relativer Querschnitt bezogen auf Ar
Ar	2,0	1
Kr	3,23	1,615
Xe	5,46	2,73
Ne	0,385	0,193
O ₂	1,335	0,668
N ₂	1,797	0,898
Cl	2,94	1,47
K	5,94	2,97
Na	3,3	1,65
KCl	6,668	3,33
NaCl	4,68	2,34

Die Ionisierungsquerschnitte können Tabelle 5.3 entnommen werden. Ionisationsquerschnitte von Molekülen wurden anhand der Beziehung $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) \cdot 0.75$ berechnet.

Durch eine Kalibrierung über eine Gasmischung wird erreicht, dass das Massenspektrum der zu messenden Gaszusammensetzung entspricht. Zu beachten ist jedoch, dass für jedes Trägergas die Linseneinstellung angepasst werden muss. Vorteilhaft ist diese Art der Kalibrierung deswegen, weil sie unabhängig von der Ionisationsenergie ist und auch für Gase bei hohen Temperaturen durchgeführt werden kann.

5.4 Funktionsnachweis für die Analyse kondensierbarer Gase

Einer der Hauptvorteile eines HDMS gegenüber anderen Verfahren zur Heißgasanalyse liegt in der Möglichkeit des Nachweises kondensierbarer Spezies. Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung muss das Gas bei anderen Verfahren heruntergekühlt werden. Hierbei kommt es zur Auskondensation kondensierbarer Bestandteile, wodurch ein Nachweis dieser Gaskomponenten ausgeschlossen ist. Im HDMS wird während der Expansion die Dichte des Gases so weit herabgesetzt, dass selbst die kondensierbaren Gasbestandteile im Gaszustand bleiben und entsprechend einem Gas bei Raumtemperatur analysiert werden können [101].

Da die Frontöffnung des Gerätes direkt dem zu untersuchenden Gas ausgesetzt wird, muss aufgrund der hohen Temperaturen bei Heißgasversuchen eine andere Eintrittsöffnung verwendet werden als die in Kap. 5.2 beschriebene.

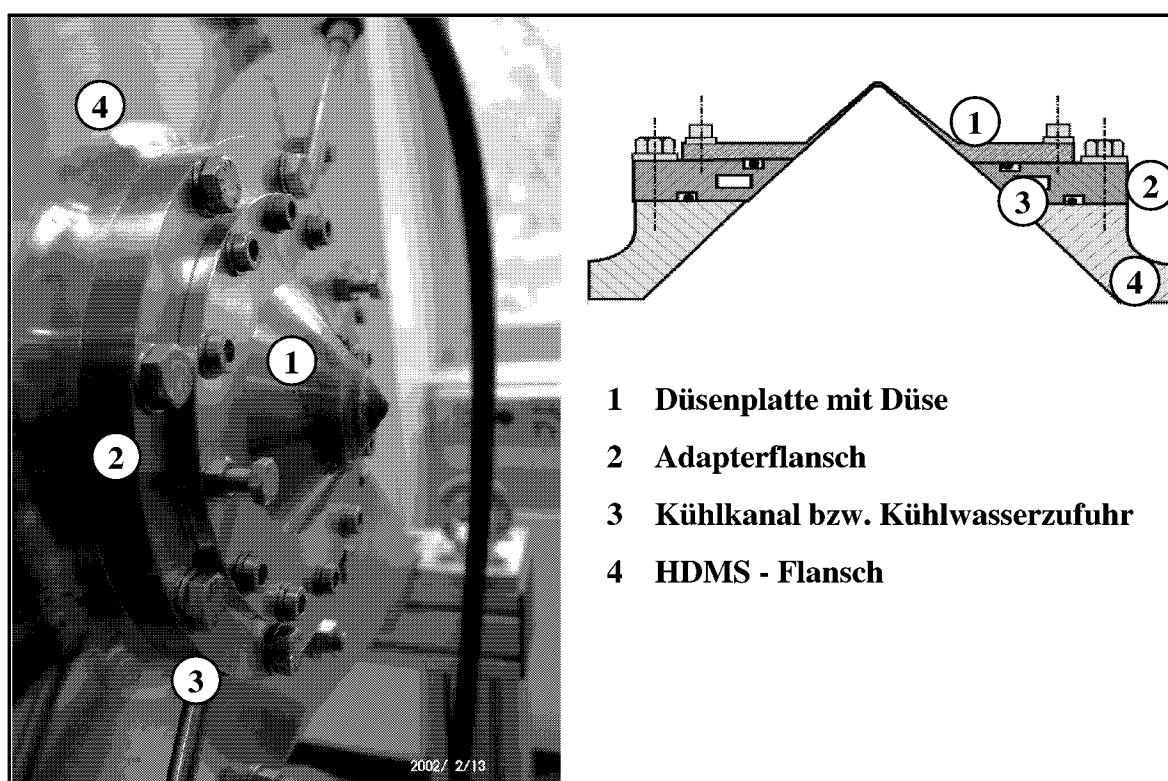


Abb. 5.16: Eintrittsöffnung mit Trägerplatte für Hochtemperaturversuche

Die Eintrittsöffnung zur Analyse heißer Gase ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Düsenplatte besitzt nun eine kegelförmige Spitze. Durch diese Form stauen sich anströmende Gase nicht mehr vor der Eintrittsöffnung auf und können zu den Seiten abfließen. Durch die dünne Ausführung der Kegelwände ($< 0,5$ mm im Bereich der Spitze, $< 1,5$ mm am Sockel) wird die Wärmeabfuhr von der Spitze weg erleichtert. Der Adapterflansch ist zur Kühlung mit einem

Kühlwasserkanal versehen. Alle Komponenten sind mit O-Ringen aus Viton A (temperaturbeständig bis 180 °C) versehen. Der vordere O-Ring kann wahlweise durch eine Golddrahtdichtung ersetzt werden.

Für erste Versuche zum Nachweis kondensierbarer Spezies wurde das HDMS mit einem 5-Zonen-Durchflussofen gekoppelt und die Freisetzung von Silber in die Gasphase untersucht. Silber besitzt zwei Isotope bei den Massen 107 und 109 im Verhältnis 51,83 zu 48,17. Der zu erwartende Dampfdruck von Silber in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit der FACT-Datenbank berechnet und so die nötige Temperatur für den Versuch abgeschätzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.17 gezeigt.

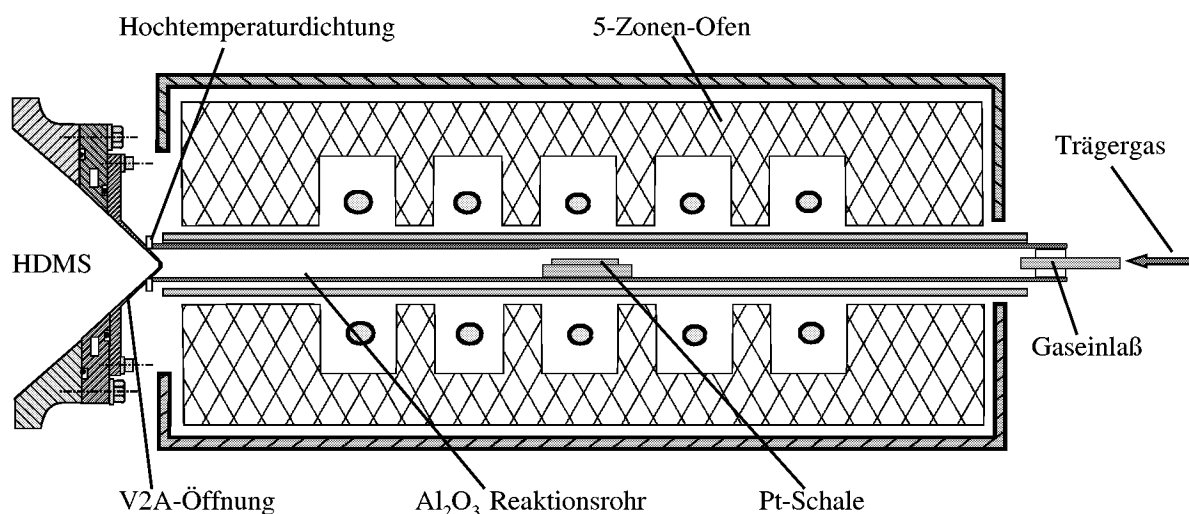


Abb. 5.17: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Freisetzung von Silber

20 g Silber wurden in eine Pt-Schale gegeben und diese über ein Al_2O_3 -Schiffchen nach Abbildung 5.18 in ein Al_2O_3 -Reaktorrohr eingesetzt.

Das im Innern des 5-Zonen-Ofen verlaufende Reaktorrohr wurde gegen die kegelförmige Düsenplatte (Düsen-Ø 0.3 mm) des HDMS geschoben. Zur Abdichtung zwischen beiden Komponenten diente ein Ring aus flexibler Hochtemperaturisolierung. Die Zuführung des Trärgases erfolgte durch einen Gaseinlass. Als Trärgas wurde reines Helium benutzt.

Die Aufheizrate während der Messung betrug 10 K/min. Die aus der Silber-Quelle freigesetzten Teilchen wurden durch den permanenten Trärgasstrom zum HDMS transportiert und dort analysiert. Der Trärgasstrom war so hoch, dass keine Umgebungsluft an die Düse gelangen konnte. Als Vergleich erfolgte der Einsatz geringer Mengen ($< 10 \text{ ppm}_{\text{vol}}$) von Krypton und

Xenon als Tracer. Ein ausreichender Kontakt zwischen Trägergas und Silber-Quelle konnte durch die Verwendung des Einsatzes nach Abbildung 5.18 erreicht werden.

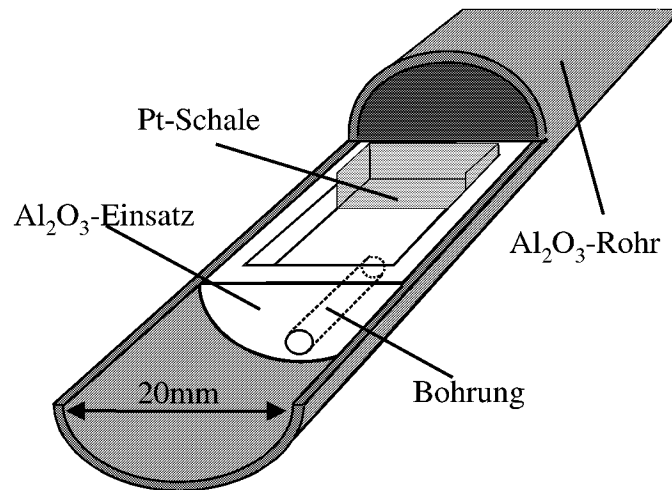


Abb. 5.18: Al_2O_3 -Einsatz mit Pt-Schale

In Abbildung 5.19 ist das Spektrum von Silber in Helium gezeigt. Trotz der hohen Temperatur von 1220°C waren die gemessenen Silber-Intensitäten gering. Im Vergleich mit der über die Datenbank FACT ermittelte Gleichgewichtszusammensetzung von $395 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ bei 1220°C erschien dieser Wert, auch unter Berücksichtigung der nicht vollständig vorhandenen Sättigung des Heliums aufgrund der zu geringen Quellenoberfläche, als zu niedrig.

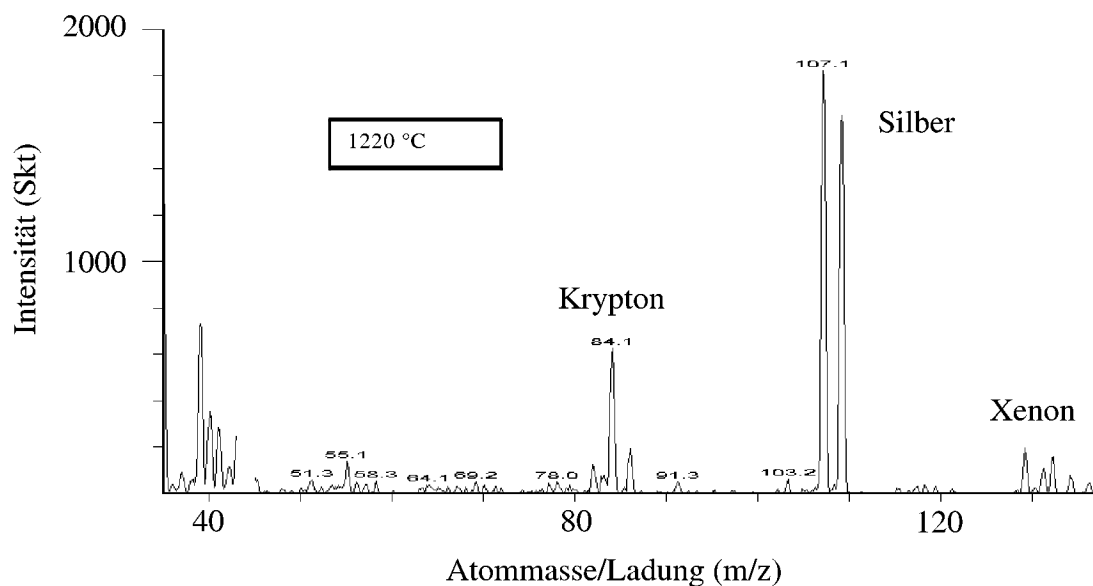


Abb. 5.19: Spektrum von Silber in reinem Helium, Kr und Xe als Tracer

Bei der Untersuchung des Versuchsaufbaus nach dem Experiment fiel auf, dass große Mengen des Silbers auf dem letzten Stück des Reaktorrohres zwischen der letzten beheizten Zone und der HDMS-Eintrittsöffnung auskondensiert waren. Noch stärker wurde dieser Effekt bemerkt, als zum Vergleich Versuche mit NaCl erfolgten. NaCl konnte mit dem Versuchsaufbau nach Abb. 5.17 überhaupt nicht im Gas nachgewiesen werden.

5.4.1 Freisetzungsversuche

Aufgrund der im vorigen Kapitel 5.4 beschriebenen Probleme wurde der Versuchsaufbau für Freisetzungsversuche in einigen Punkten verändert und weiterentwickelt (vgl. Abb. 5.20). Eine grundsätzliche Veränderung erfuhr der Ofen. Zur Vermeidung von Kondensation im Reaktorrohr zwischen beheizter Ofenzone und HDMS wurde eine 200 mm lange Zusatzheizung angebracht, die sich im Bereich von 20 - 1050 °C stufenlos regeln lässt. Das Al_2O_3 -Reaktorrohr wurde durch einen Quarzglasreaktor ersetzt. Hierdurch kann die Anbindung an das HDMS über eine Art 'kleiner Trichter' geschehen, der speziell auf die Geometrie der Düsenplatte angepasst ist. Somit erübrigt sich die Abdichtung zwischen Rohr und HDMS mittels Hochtemperaturisolierung. Der Ofen kann nun beliebig oft vom HDMS entfernt und wieder herangefahren werden, ohne dass es zu Undichtigkeiten bzw. Einstromen von Umgebungsluft in das Analysegas kommt. Die Anordnung nach Abb. 5.17 zum Einlass des Gases wurde durch einen speziellen Gaseinlass

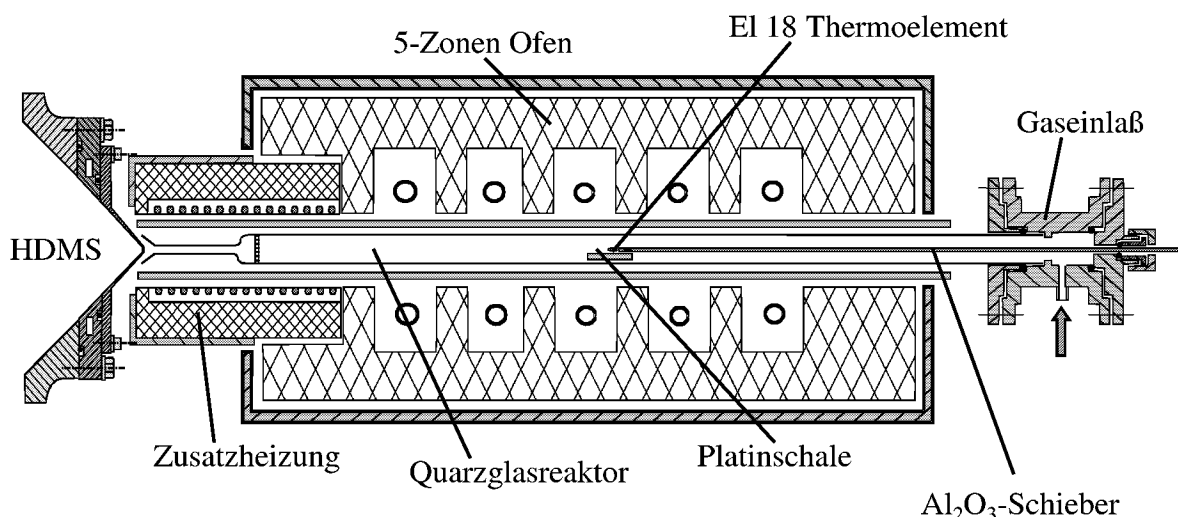


Abb. 5.20: Versuchsaufbau für Freisetzungsversuche

aus Messing ersetzt. Dieser ist mit O-Ringdichtungen am Reaktorrohr befestigt und kann durch Lösen der Verschraubung leicht entfernt werden. Die alte Anordnung der Quelle wurde durch einen Schieber aus Al_2O_3 -Kapillarrohr (\varnothing 24 mm) ersetzt, an dessen vorderen Ende eine Platinschale von 10x20x5 mm befestigt ist. Das hintere Ende des Schiebers verläuft durch eine

Führung im Gaseinlass. Der Schieber ist gegenüber dem Gaseinlass ebenfalls durch einen O-Ring abgedichtet. Durch den Schieber ist ein Pt/Rh-Thermoelement geführt, welches direkt über der Pt-Schale endet und durch das die Temperatur während des Versuchs gemessen werden kann. Dieser Versuchsaufbau hat gegenüber dem in Abb. 5.18 gezeigten den Vorteil, dass bei den Experimenten zuerst der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann, bevor die Probe in den Ofen geschoben wird. Dadurch können auch sehr schnell ablaufende Prozesse, wie die Freisetzung flüchtiger Spezies aus Kohle, Biomasse, Asche etc. untersucht werden.

Der Nachteil bei der Verwendung eines Quarzrohrreaktors liegt in der Einbindung von Na und K in das Quarzglas, insbesondere bei Anwesenheit von Wasser in der Atmosphäre. Das führt zu einer Reduzierung von NaCl und KCl im Spektrum und zu einer Zunahme der HCl-Intensität. Die Reaktion lässt sich optisch an einer Verfärbung des Reaktorrohres nach weiß durch Kristallisation feststellen, wie in Abbildung 5.21 zu sehen ist.

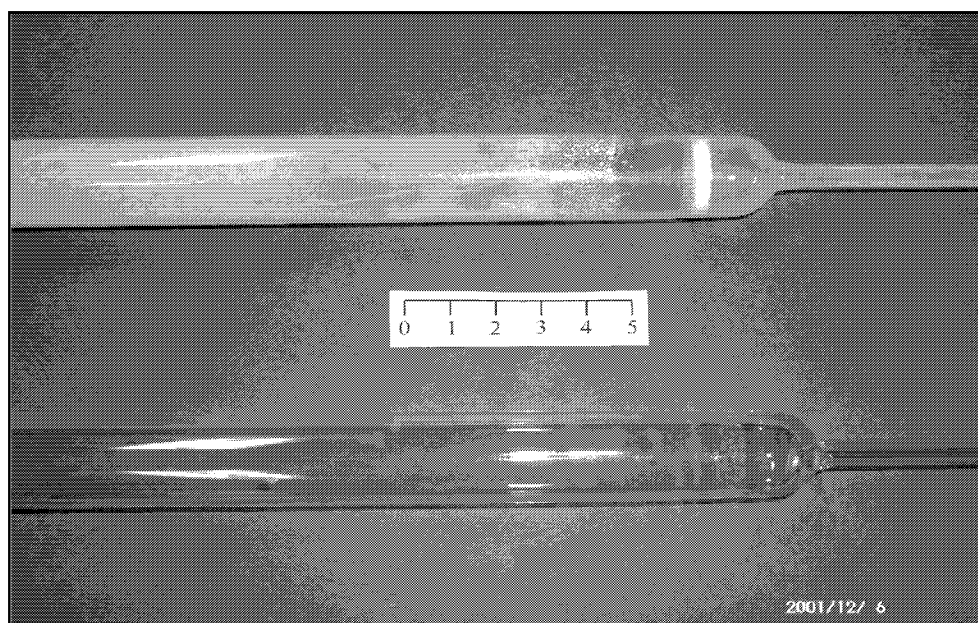


Abb. 5.21: Quarzreaktor vor und nach einem Experiment mit NaCl im Gas

Aufgrund der Einbindung von Na und K in die SiO_2 -Matrix des Quarzglases konnte dieser Reaktor für die quantitative Bestimmung des Alkalichlorid – Gehaltes im Gas nicht verwendet werden. Für die qualitative Bestimmung der Gaszusammensetzung wird, wegen der zahlreichen Vorteile dieses Reaktortyps, dennoch auf einen Quarzreaktor zurückgegriffen. Zudem lässt sich der Effekt der Einbindung um bis zu 95% verringern, indem der Reaktor, an beiden Enden verschlossen, im Ofen für 24 h mit einer NaOH-Quelle im Innenraum ausgelagert wird. Die Einbindung von Na und K findet wegen der hohen Dichte des Glasrohres im Bereich der

Oberfläche statt. Ist diese einmal mit Na und K gesättigt, kommt es aufgrund sehr langsamer Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb des Quarzglas zu einem Erliegen dieses störenden Prozesses.

5.4.2 Sorptionsmessungen

Wie im Kapitel 5.4.1 beschrieben, lässt sich der Quarzreaktor für Messungen des Alkalisorptionsverhaltens von Sorptionsmaterialien nicht verwenden. Die Einbindung von Natrium und Kalium in das Reaktorrohr verfälscht das Ergebnis der Messungen und macht dadurch eine Quantifizierung der Alkali-Spezies im Gas unmöglich. Aus diesem Grund wurde für die Alkalisorptionsmessungen in Kapitel 8 der Aufbau nach Abbildung 5.22 verwendet.

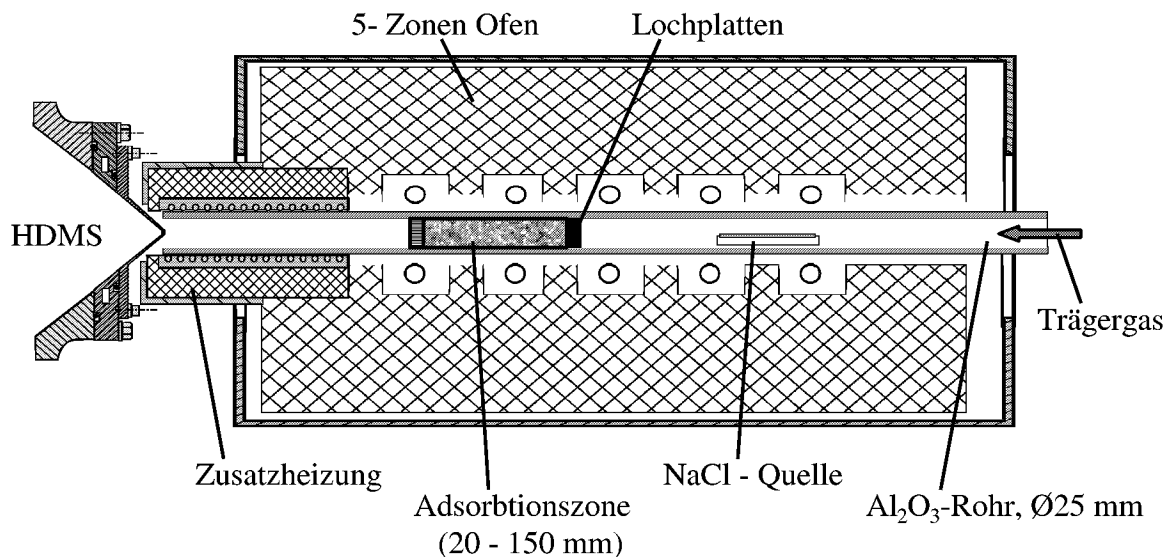


Abb. 5.22: Versuchsaufbau für Alkalisorptionsmessungen

Als Reaktionsrohr wurde ein Al_2O_3 -Rohr sehr hoher Dichte mit \varnothing 25 mm benutzt, welches im Temperaturbereich von 20 - 1000 °C praktisch keine Alkalien einbindet. Die Quelle besteht aus einem Al_2O_3 -Schiffchen. Die stoffübertragende Oberfläche des mit Alkalichloriden gefüllten Schiffchens liegt bei ca. 10 cm². Dadurch ist ein hinreichend großer Stoffübergang an das Trägergas gegeben. Durch Veränderung der Temperatur der Quelle kann die gewünschte Menge Alkalien dem Trägergas zugesetzt werden.

Die Länge der Sorptionszone kann zwischen 20 und 150 mm verändert werden, sie wird durch 10 mm dicke Lochplatten aus Hochtemperaturisolierung begrenzt. Trägergaseinlass und Abdichtung zwischen Reaktionsrohr und HDMS erfolgen wie im Aufbau nach Abbildung 5.17.

Durch die mehrzonige Ausführung des Ofens ist eine getrennte Temperatureinstellung für Quelle und Sorptionszone möglich. Abbildung 5.23 zeigt den Aufbau von Ofen und HDMS.

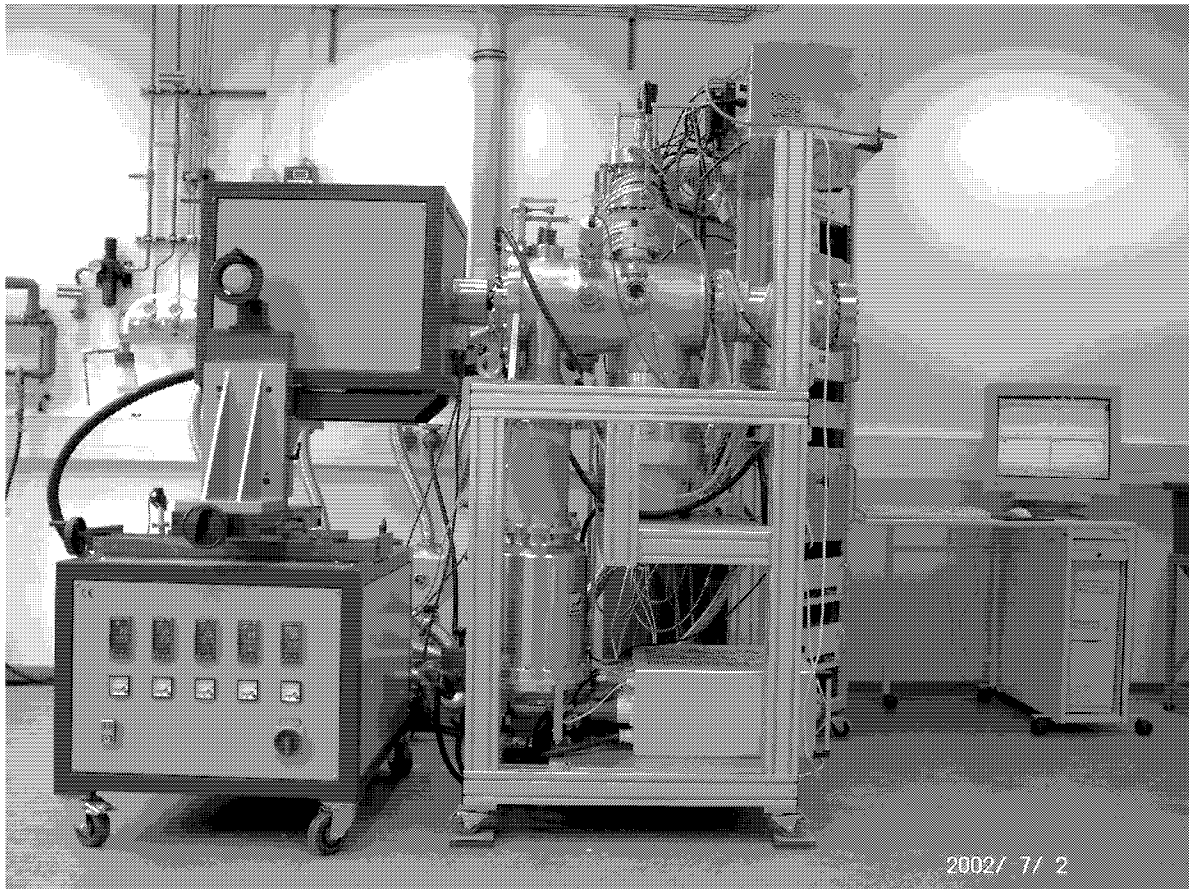


Abb. 5.23: Gesamtaufbau Ofen/Hochdruckmassenspektrometer

5.5 Quantifizierung mit dem HDMS

Die Ausführungen in Kapitel 4.2.3 zur Entmischung (Separation), insbesondere die zur strahl-induzierten Separation, machen deutlich, warum die Quantifizierung der Gaszusammensetzung mit dem HDMS nur schwer möglich ist. Die Intensität der zu bestimmenden Spezies hängt demnach nicht nur von der vorhandenen Konzentration im Gas, sondern auch von der Zusammensetzung des Trägergases ab. Dennoch ist in bestimmten Fällen eine quantitative Auswertung möglich.

Hierbei erfolgt die Quantifizierung über eine Kalibrierung. Die Intensität einer Spezies innerhalb eines Experiments wird mit der in Vorversuchen mit bekannter Gaszusammensetzung ermittelten Intensität der selben Spezies verglichen. Voraussetzung für einen Erfolg dieser Methode ist, dass für Vorversuch und Experiment das gleiche Trägergas verwendet wird, dass der Anteil des Trägergastroms sehr groß gegenüber dem Gesamtgasstrom ist und dass sich die zu

analysierenden Gaskomponenten nicht gegenseitig beeinflussen. Außerdem dürfen die Einstellungen der Linsen, des Deflektors sowie des SEV's nicht verstellt werden. Ebenso darf sich der Öffnungsquerschnitt der Düse nicht ändern, da sich damit der Durchfluss ändert. Eine Vergrößerung der Düse durch Korrosion während der Messung kann durch ein Ansteigen der Drücke in den beiden letzten Kammern des HDMS festgestellt werden. Die genaue Vorgehensweise zur Quantifizierung wird im folgenden beschrieben.

5.5.1 Quantifizierung von Natriumchlorid

Für die in Kapitel 8 beschriebenen Sorptionsmessungen ist die Quantifizierung von NaCl in einem konstanten Trägergasstrom notwendig. Sowohl für die hier beschriebenen Vorversuche zur Quantifizierung als auch für die späteren Sorptionsmessungen wurde der Versuchsaufbau nach Abbildung 5.22 benutzt. Die Quantifizierung läuft in vier Schritten:

- 1) Einbringen einer NaCl-Quelle (vgl. Abb. 5.18) in den Durchflussofen bei konstanter Temperatur und konstantem Trägergasstrom (gleiche Trägergaszusammensetzung wie bei den späteren Alkalisorptionsmessungen).
- 2) Entfernung der Proben nach 24 h und Bestimmung des Gewichtsverlusts.
- 3) Umrechnung des Gewichtsverlusts in mol NaCl. Daraus und aus der Molmenge Trägergasstrom Bestimmung der Konzentration an NaCl im Gesamtgasstrom in ppm_{vol}.
- 4) Vergleich der Konzentration mit den vom HDMS aufgezeichneten Intensitäten der Ionen im Massenspektrum, Bestimmung des Kalibrierfaktors K in Skt/ppm_{vol}.

Da die Quantifizierung über einen Vergleich der Intensitäten bestimmter Ionen in Vorversuch und Experiment durchgeführt wird, müssen die relevanten Atommassen bestimmt werden. Abbildung 5.24 zeigt exemplarisch zwei NaCl-Spektren für unterschiedliche Konzentrationen von NaCl im Heißgas. Na und Cl sind Fragmente von NaCl, die beiden Signale von Na₂Cl sind Fragmente von (NaCl)₂, welches vollständig fragmentiert. (NaCl)₂ liegt zum einen in der Gasphase vor dem HDMS vor, zum anderen wird es während der Expansion im HDMS gebildet (vgl. Kap. 4.2.4).

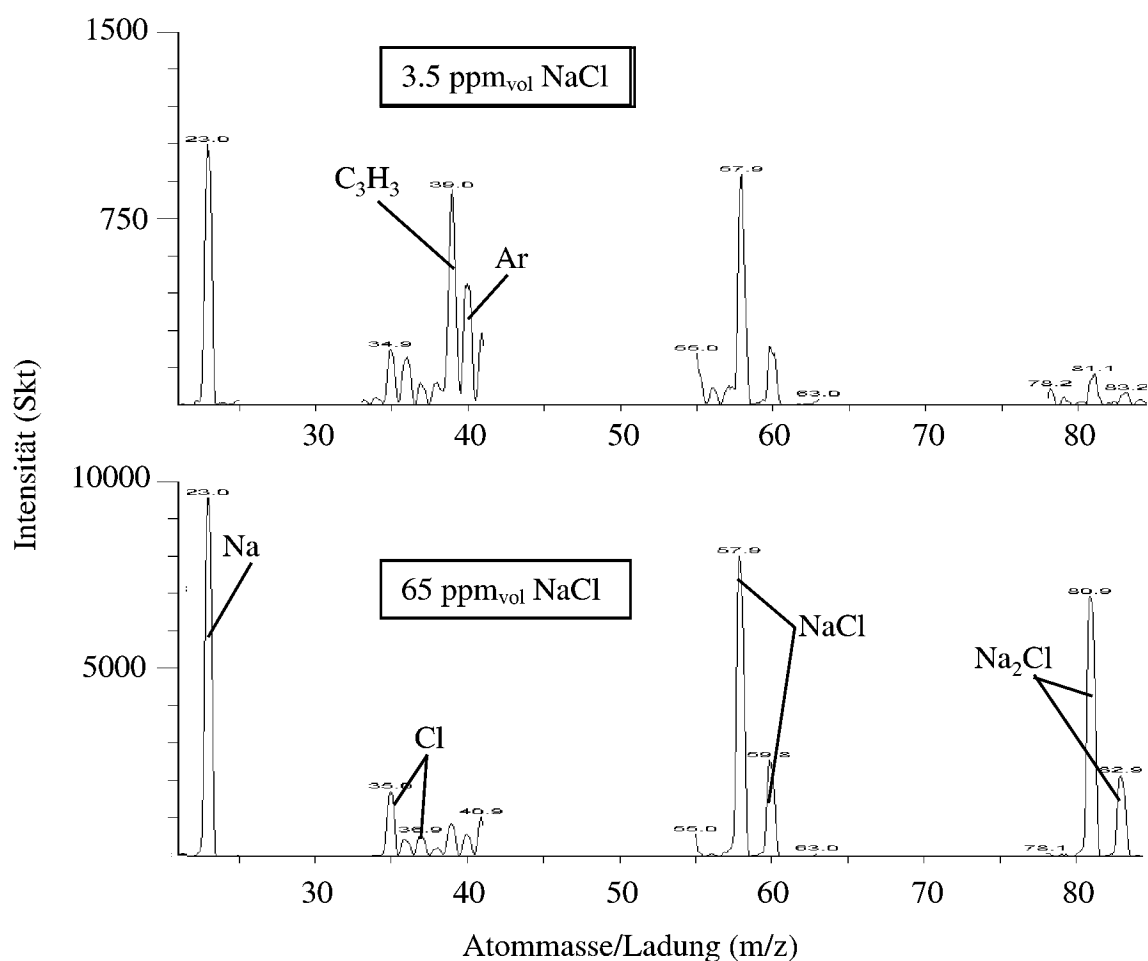


Abb. 5.24: Massenspektren von NaCl He/H₂O/H₂ (94/3/3 %) während der Vorversuche

Die Quantifizierung von NaCl über die Atommassen 58 und 81 hat sich als am sinnvollsten erwiesen. Der Untergrund ist hier sehr gering und die Intensitäten lassen sich eindeutig den NaCl Spezies zuordnen. Die Massen 60 und 83 wurden nicht berücksichtigt, da deren Intensitäten in einem konstanten Verhältnis von 1/3 zu den oben genannten stehen. Die alleinige Betrachtung des NaCl Signals ist nicht ausreichend, da sich das Verhältnis der Intensitäten $I(\text{NaCl})$ zu $I(\text{NaCl})_2$ mit zunehmender Gasbeladung zum Dimer hin verschiebt.

Gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise wurden vier Vorversuche mit einer Dauer von jeweils 24 Stunden durchgeführt und dabei unterschiedliche NaCl-Konzentrationen im Gas eingestellt. Die Gaszusammensetzung entsprach der der späteren Sorptionsversuche. Die Einstellung der Linsen und die Auswahl der Düsen und Blenden finden sich im Anhang.

Bei jedem Versuch wurde dreimal im Abstand von mehreren Stunden das HDMS mit dem Durchflussofen gemäß Abbildung 5.22 verbunden und ein Spektrum aufgezeichnet. Abbildung

5.25 zeigt die Intensitäten der Atommassen 58 und 81 zu verschiedenen Zeitpunkten der Versuche. Die einzelnen Intensitäten weisen über der Zeit eine sehr gute Konstanz auf.

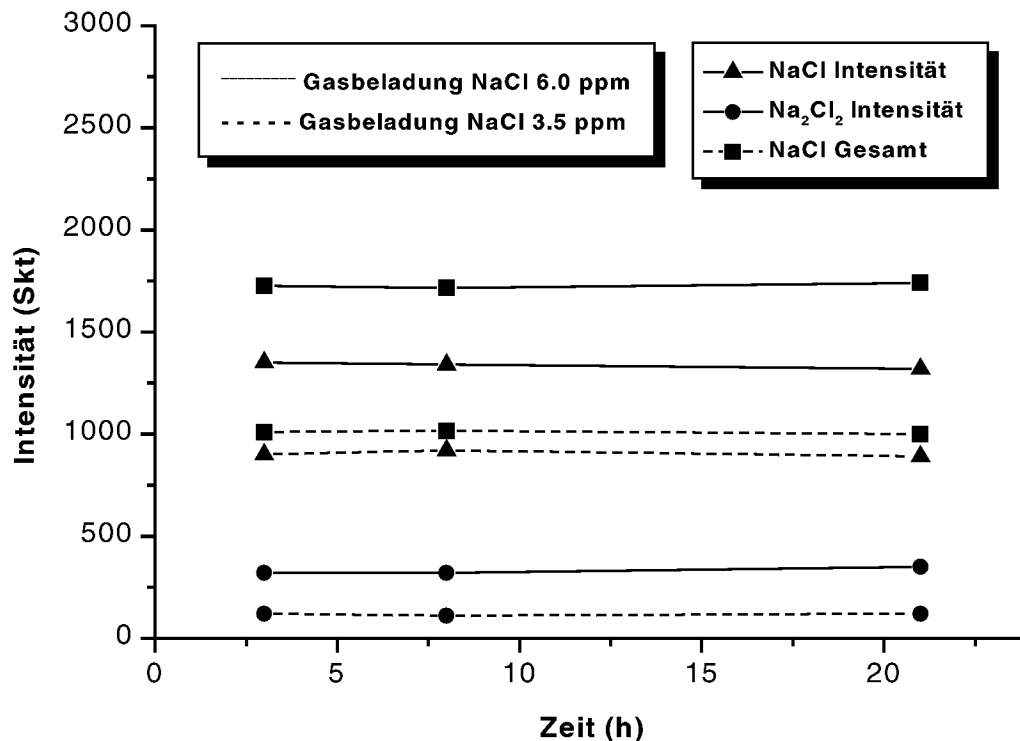


Abb. 5.25: Intensitäten der NaCl Spezies in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Quelle

Die Gesamtbeladung des Gasstroms mit NaCl wurde nach den Versuchen mit Hilfe der Gleichung 5.2 bestimmt:

$$C_{NaCl} = \frac{1}{K_{NaCl}} \cdot \left([I(NaCl) - I^U(NaCl)] + 2 \cdot \left[(I(Na_2Cl) - I^U(Na_2Cl)) \cdot \frac{\sigma(NaCl)}{\sigma((NaCl)_2)} \right] \right) \quad (5.2)$$

C_{NaCl} (ppm_{vol}) ist dabei die Konzentration von NaCl im Gas. I ist die Intensität des gemessenen Signals und I^U die Intensität des gemessenen Untergrundsignals auf den Atommassen 58 und 81. Das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte σ_i wurde zu 0,66 angenommen. Durch den Faktor 2 wird berücksichtigt, dass ein Na_2Cl – Molekül zwei Natriumatome enthält. Der Kalibrierfaktor K_{NaCl} (Skt/ppm_{vol}) wurde in Vorversuchen bestimmt.

Für die in Abbildung 5.24 gezeigten Versuche wurde ein Wert für K_{NaCl} von 285 – 290 Skt/ppm_{vol} NaCl berechnet. Für sehr große Mengen NaCl im Gas (40 - 70 ppm_{vol}) sank der Wert für die Kalibrierkonstante K auf 270 Skt/ppm_{vol} ab. Hier fielen die Ionenintensitäten mit zunehmender Versuchsdauer tendenziell ab, was auf ein Absinken des NaCl-Pegels und somit der Quellstärke aufgrund des hohen Gewichtsverlustes von etwa 1 g in 24 h zurückzuführen ist.

Daher muss zur Gewährleistung einer konstanten Quelle bei hoher Temperatur und damit hoher Verdampfungsrate die Quelle bei langer Versuchsdauer hinreichend oft gewechselt werden.

5.5.2 Quantifizierung von Kaliumchlorid

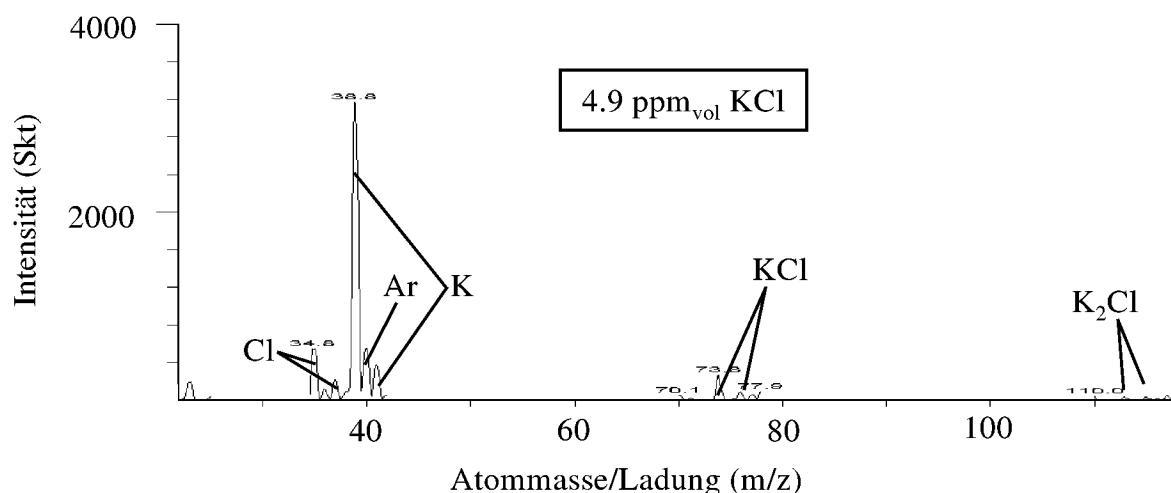


Abb. 5.26: Massenspektrum von Kalium, 4,9 ppm_{vol} in Helium (3% H₂, 3% H₂O)

Abbildung 5.26 zeigt das Spektrum von KCl bei einer Gasbeladung von 4.9 ppm_{vol} KCl in Helium (3% H₂, 3% H₂O). Wie man erkennt, fragmentiert Kaliumchlorid infolge der Elektronenstoßionisation deutlich stärker als Natriumchlorid. Da die KCl Intensitäten auf Masse 74 und 76 zu niedrig sind, um die Quantifizierung allein über sie durchzuführen, werden für die Quantifizierung von Kaliumchlorid auch die KCl-Fragmente Kalium auf Masse 39 und 41 (Intensitätsverhältnis 13,85:1) betrachtet. Die Intensität des Fragments K₂Cl (Masse 113 und 115) des Kaliumchlorid- Dimers ist bis zu einer Gasbeladung von 10 ppm_{vol} so gering, dass sie nicht in die Berechnung eingeht. Bei Beladungen größer 10 ppm_{vol} wird das Dimer unter Beachtung des Ionisierungsquerschnitts, wie in Kapitel 5.3 gezeigt, in die Rechnung mit einbezogen. Die Gesamtintensität von KCl wird durch einfache Addition der Kalium-Intensität auf den Massen 39 und 41 und den Kaliumchlorid-Intensitäten auf den Massen 74 und 76 berechnet. Die beiden Isotope von KCl weisen zwar auch stets das gleiche Verhältnis von drei zu eins auf, dennoch muss das Isotop auf Masse 76 hier berücksichtigt werden, da anzunehmen ist, dass beide Isotope gleich stark zu Kalium und Chlor (Masse 35 und 37, Verhältnis 3:1) fragmentieren.

Von der Gesamtintensität des KCl muss der Untergrund auf Masse 39 abgezogen werden. In diesem Fall ist der Abzug des Untergrunds unerlässlich, da sich auf Masse 39 und 41 Fragmente

von Kohlenwasserstoffen befinden, wahrscheinlich hervorgerufen durch Spuren von Öl aus den Vorvakuumumpumpen. Die Gesamtbeladung des Gasstroms mit KCl wurde nach den Versuchen mit Hilfe der Gleichung 5.3 bestimmt:

$$C_{KCl} = \frac{1}{K_{KCl}} \cdot \left(\frac{[I(KCl) - I^U(KCl)] + [I(K) - I^U(K)] + 2 \cdot \left[(I(K_2Cl) - I^U(K_2Cl)) \cdot \frac{\sigma(KCl)}{\sigma((KCl)_2)} \right]}{1} \right) \quad (5.3)$$

C_{KCl} (ppm_{vol}) ist dabei die Konzentration von KCl im Gas. I ist die Intensität des gemessenen Signals und I^U die Intensität des gemessenen Untergrundsignals auf den Atommassen 39 und 41, 74 und 76 sowie 113 und 115. Das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte σ_i wurde zu 0,66 angenommen. Durch den Faktor 2 wird berücksichtigt, dass ein K_2Cl – Molekül zwei Kaliumatome enthält. Der Kalibrierfaktor K_{KCl} (Skt/ppm_{vol}) wurde in Vorversuchen bestimmt.

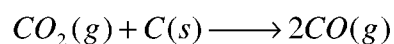
In 5 Vorversuchen mit 3,9, 4,9 und 8 ppm_{vol} KCl in der für die späteren Versuche verwendeten Gasmischung He/H₂O/H₂ (94/3/3 %) wurden mit dem HDMS Massenspektren aufgezeichnet. Die Kalibrierkonstante K_{KCl} wurde daraus zu 584, 581 und 597 Skt/ppm_{vol} ermittelt und daraus ein mittlerer Wert für $K_{KCl} = 590$ Skt/ppm_{vol} bestimmt.

6 Messungen zur Freisetzung von Alkalien bei der Teilverbrennung von Braunkohle

Thermodynamische Rechnungen haben gezeigt, dass bei der Teilverbrennung von Kohle unter den Bedingungen, wie sie später im Kraftwerk erwartet werden, Alkalichloride die flüchtigsten Alkalispezies sind. Alkalihydroxid-Partialdrücke sind um ca. zwei Größenordnungen geringer, weiter ist ihre Sorption nach Kapitel 3.4 wesentlich unproblematischer als die Sorption der Alkalichloride. Die Bildung von Alkalisulfaten ist aufgrund der reduzierenden Atmosphäre bei der Vergasung nicht zu erwarten. Bei einer Temperatur von 750 °C in der Gasreinigungsstufe ist nach Rechnungen eine NaCl-Konzentration in der Gasphase von $< 10 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ zu erwarten [8].

Freisetzungsuntersuchungen einer Hambacher Braunkohle sollten zeigen, dass unter reduzierender Atmosphäre Natrium tatsächlich als NaCl freigesetzt wird. Für diese Messungen wurde der Aufbau nach Abbildung 5.20 benutzt. Die Durchflussapparatur wurde auf eine Temperatur von 850 °C eingestellt und mit dem HDMS gekoppelt. 25 Sekunden nach dem Start der Messung wurden 200 mg Braunkohle in einem Platinschälchen in das Reaktionsrohr eingeschoben und die Freisetzung beobachtet. Als Trägergas wurde ein Gemisch aus 4 l/min He/2,5 % CO₂/2,5 % H₂ verwendet. Dadurch sollten die Verhältnisse bei der Teilverbrennung im Kraftwerk simuliert werden. Abbildung 6.1 zeigt die mit dem HDMS nachgewiesenen Ionen wichtiger Bestandteile des Gases in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Die rasche Erhitzung der Probe ist mit einer 'schlagartigen' Freisetzung des in der Kohle enthaltenen Wassers verbunden (Masse 18). Außerdem kommt es durch die Freisetzung von Sauerstoff aus der Probe zu einer Reaktion von Sauerstoff mit dem Wasserstoff aus der Atmosphäre und damit ebenfalls zur Bildung von Wasser. Der Verlauf der CO₂-Konzentration (Masse 44) im Gas spiegelt die Grundreaktion



bei der Teilverbrennung wieder. Das in Abbildung 6.1 zu erkennende kurze Abfallen der CO-Konzentration (Masse 28) nach dem Einschub der Probe ist dadurch zu erklären, dass das bis zum Beginn der Vergasung mit dem Massenspektrometer gemessene CO durch Fragmentierung von CO₂ bei der Ionisation entsteht. Somit geht mit dem Abfall der CO₂-Konzentration auch ein anfänglicher Abfall der gemessenen CO-Konzentration einher, der jedoch durch die vermehrte Bildung von CO im weiteren Verlauf der Messung überkompensiert wird. Der Verlauf der Konzentration von CO ist somit durch Überlagerung des Fragmentes von CO₂ und der

tatsächlichen CO-Konzentration im Gas zu erklären. Die verringerte CO₂-Konzentration am Ende der Messung gegenüber dem Ausgangszustand und die gleichzeitig immer noch erhöhte CO-Konzentration zeigen, dass der Teilverbrennungsprozess auch nach 6 min Versuchsdauer noch nicht abgeschlossen ist.

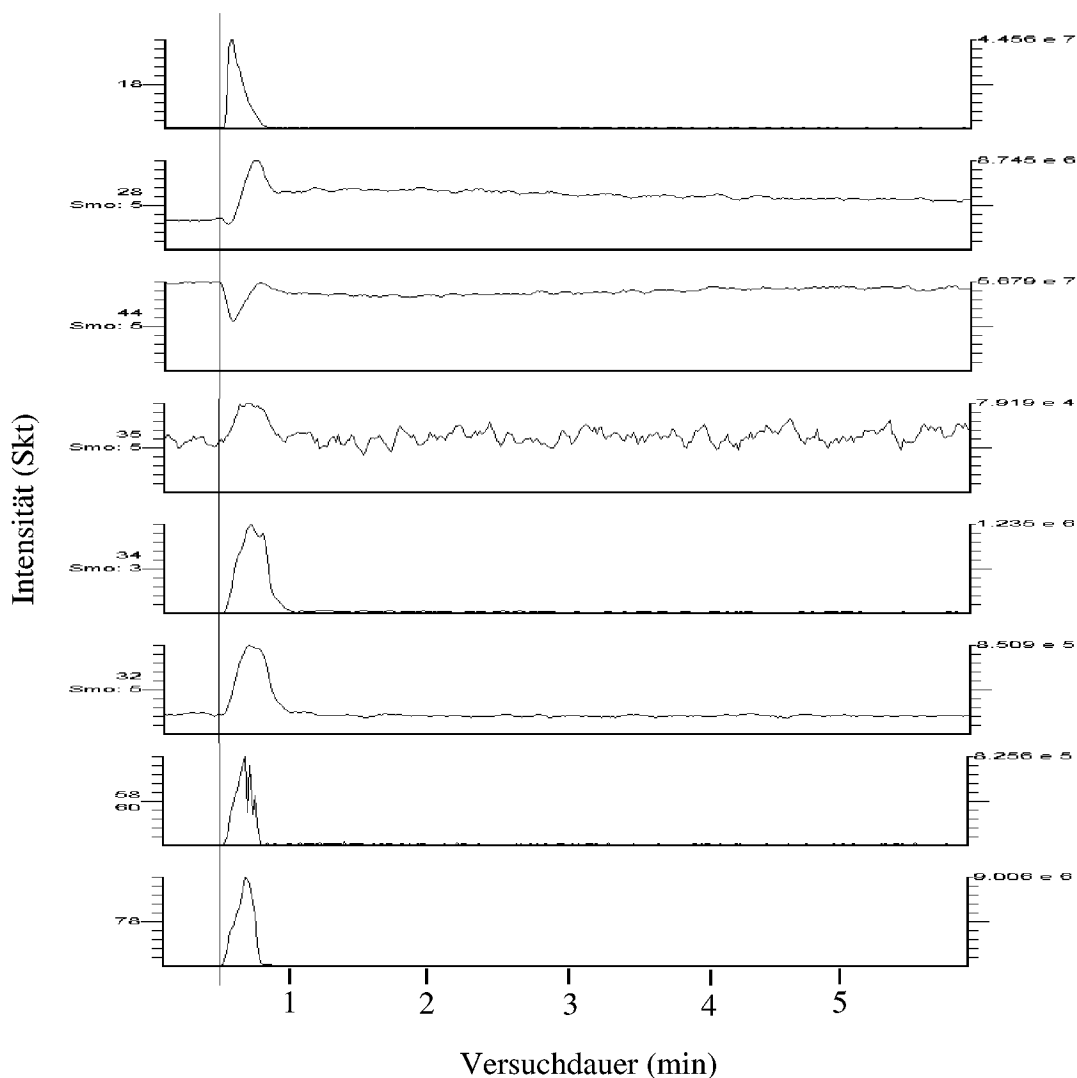


Abb. 6.2: Verlauf der Intensitäten wichtiger Spezies bei der Teilverbrennung von Hambach Braunkohle

Der Anstieg der Kurven der Massen 34 und 32 ist eindeutig H₂S und S zuzuordnen. Aufgrund des im Trägergas vorhandenen Wasserstoffs wird der in der Braunkohle enthaltene Schwefel als H₂S freigesetzt, der teilweise im Massenspektrometer zu S fragmentiert. Masse 32 kann eindeutig Schwefel zugeordnet werden, da Sauerstoff, der sich ebenfalls auf Masse 32 befinden würde, durch Reaktion mit im Trägergas vorhandenem Wasserstoff reagieren würde. Weiter würde bei der Ionisation von O₂ auch das Ion O⁺ gebildet. Dieses Ion wurde jedoch während der gesamten Messung nicht nachgewiesen.

Die zu den Massen 58 und 60 gehörenden Signale sind eindeutig Natriumchlorid zuzuordnen. Sie liegen im gleichen Verhältnis von 3:1 wie die Chlorisotope Cl^{35} und Cl^{37} vor. Parallel zum Anstieg der NaCl-Intensität zeigt sich auch ein Anstieg der Chlorintensität auf Masse 35. Abbildung 6.2 zeigt das Massenspektrum im Massenbereich 55-64 nach Einschub der Probe.

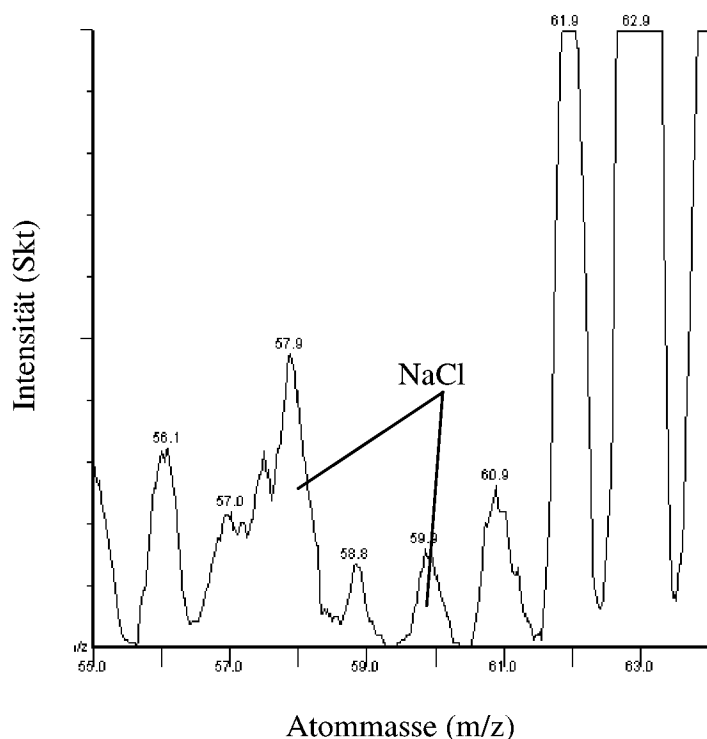


Abb. 6.2: Massenspektrum im Massenbereich 55-64 aufgezeichnet während der Teilverbrennung von Braunkohle

Man erkennt NaCl mit den Massen 58 und 60. Die Intensitäten auf den Massen 57,5 und 58,5 entstehen durch 2-fache Ionisation von Kohlenwasserstoffen mit den Molekülmassen 115 und 117. Auf Masse 64 findet sich doppelt ionisiertes Naphtalin (Masse 128), auf den Massen 62 und 63 dessen Fragmente.

NaOH ist durch diese Messungen nicht nachzuweisen. Durch 2-fache Ionisation von Benzol (Masse 78) ist Masse 39 belegt, so dass eventuelle NaOH-Intensitäten von der weitaus höheren Intensität des 2-fach positiv geladenen Benzols überlagert werden.

Da die Freisetzung von Natrium überwiegend in Form von Chloriden erfolgt, müssen die Sorptionsversuche so ausgelegt werden, dass die in dieser Arbeit getesteten Sorptionsmaterialien auf ihre Fähigkeit hin untersucht werden, Alkalichloride einzubinden.

7 Thermodynamische Rechnungen zur Alkalisorption

7.1 Die Systeme $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden die meisten der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Alkalisorption unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Unter diesen Bedingungen zeigen vor allem Alumosilikate gute Sorptionseigenschaften. Bei der DWSF-2. Gen. sollen die Alkalien in reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen um 750 °C durch Sorption an geeigneten Sorptionsmaterialien aus dem Heißgas entfernt werden. Das Anforderungsprofil für mögliche Sorbentien ist nachfolgend aufgeführt: 1. Das Material soll ein Feststoff sein, der sowohl Al_2O_3 als auch SiO_2 enthält (vgl. Kap. 3.4). 2. Bei Kontakt mit Na und K soll eine thermodynamisch stabile Phase gebildet werden, die einen geringen Alkali-Gleichgewichtspartialdruck aufweist. 3. Die Kinetik der Phasenbildung soll hinreichend schnell sein.

Die Auswahl der untersuchten Materialien erfolgte auf der Grundlage von thermodynamischen Rechnungen. Für die Systeme $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden die stabilen Phasen, die Phasenbereiche und die Alkalipartialdrücke für diese Bereiche berechnet (Abb. 7.1 und 7.3). In den Diagrammen sind die NaCl- und KCl-Partialdrücke angegeben, weil NaCl und KCl als die flüchtigsten Spezies unter diesen Bedingungen bestimmt wurden.

Für die Rechnungen gelten folgende Bedingungen: a) Kraftwerksatmosphäre: reduzierende Gaszusammensetzung, d. h. 60 % N_2 , 12,5 % CO_2 , 11,5 % CO, 10 % H_2O , 5,97 % H_2 , 0,03 % HCl, 10 bar, 750 °C; b) Versuchsbedingungen: 94 % He, 3 % H_2O , 3 % H_2 , 60 ppm HCl, 1 bar, 750 °C. Für die Rechnungen wurde FactSage 5.0 mit der FACT-Datenbank und der SGTE-Datenbank (Pure Substance) eingesetzt. Durch die vergleichenden Rechnungen mit Kraftwerksatmosphäre und Versuchsatmosphäre können die Ergebnisse der Versuche auf reale Bedingungen im Kraftwerk übertragen werden (vgl Kap. 9).

Die niedrigsten Alkalichloridpartialdrücke ergeben sich in den Bereichen, in denen Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Orthoklas bzw. Mikroklin (KAlSi_3O_8) stabil sind. Hier ergeben sich jeweils Alkalikonzentrationen $< 0,1 \text{ ppm}_{\text{vol}}$. Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass diese Phasen thermodynamisch mit Alumosilikaten gebildet werden, deren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis $\ll 1$ ist. Dabei haben Alumosilikate mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 0,17 die größte Kapazität zur Einbindung von Alkalien unter Bildung von Albit bzw. Mikroklin als stabilste Phase. In

Alumosilikaten mit diesem Verhältnis können bis zur vollständigen Reaktion zu Albit bzw. Mikroklin 20 Mol% Alkalioxide eingebunden werden.

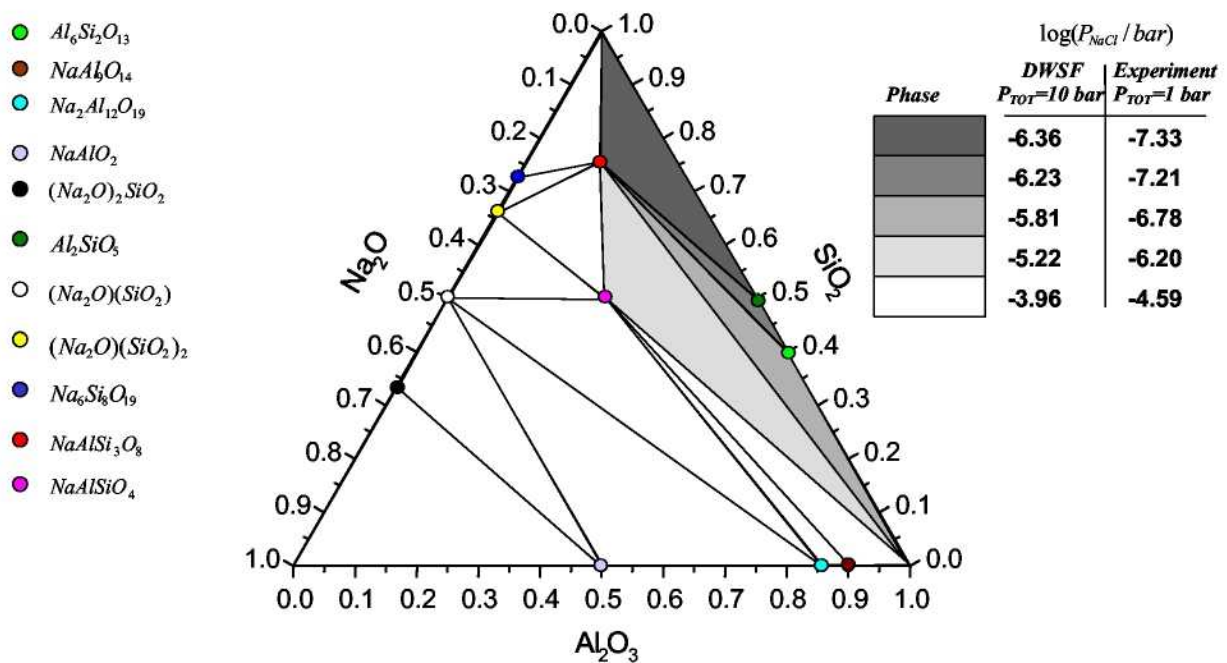


Abb. 7.1: NaCl-Partialdrücke über Phasengebieten des Systems Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 in reduzierender Gasatmosphäre bei 750 °C

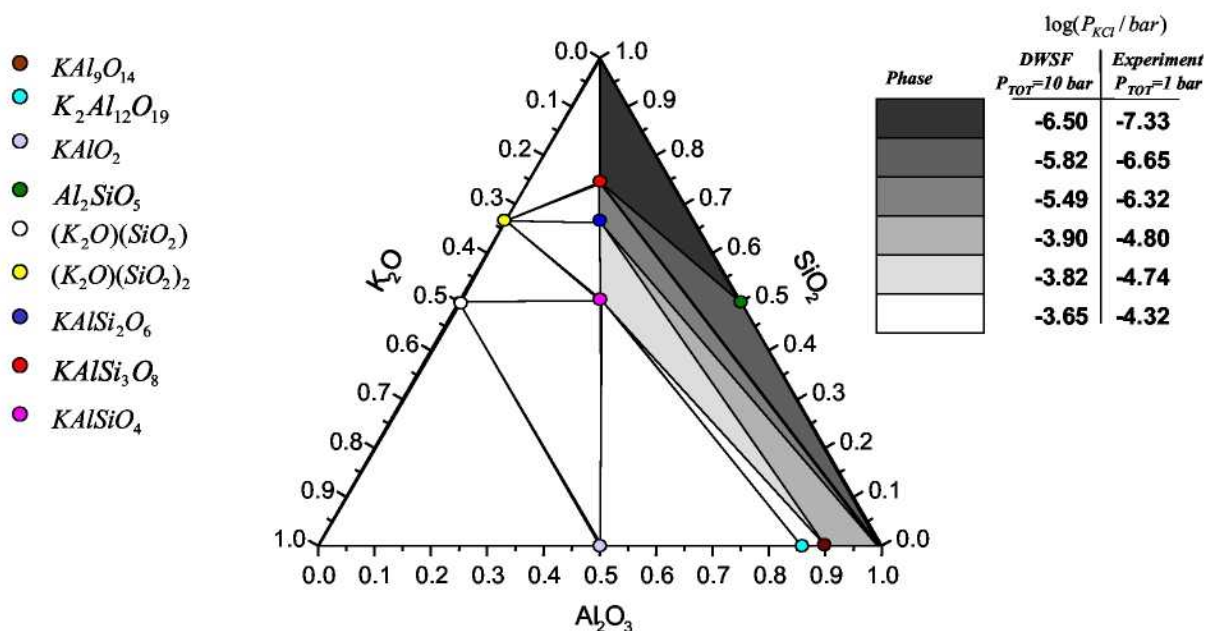


Abb. 7.2: KCl-Partialdrücke über Phasengebieten des Systems K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 in reduzierender Gasatmosphäre bei 750 °C

Aus den mit FactSage 5.0 berechneten Partialdrücken über den Alkalialumosilikat-Phasen lassen sich die im Experiment und im späteren Kraftwerksbetrieb zu erwartende Alkalikonzentration im Heißgas berechnen. Tabelle 7.1 stellt die berechneten Alkalikonzentrationen über den relevanten Phasen unter Versuchsbedingungen und für den Kraftwerksbetrieb gegenüber.

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der errechneten Alkalikonzentrationen in Versuchs- und Kraftwerksatmosphäre über den wichtigsten Alkalialumosilikat-Phasen

Alkaliphase	Experiment (He/3% H ₂ O/3% H ₂ /60 ppm _{vol} HCl 1 bar, 750 °C)	Kraftwerksbedingungen (60% N ₂ /12,5% CO ₂ /11,5% CO/10% H ₂ O/ 5,97% H ₂ /0,03% HCl, 10 bar, 750 °C)
NaCl-Konzentration (ppm_{vol})		
NaAlSi ₃ O ₈ (Albit)	0,0467	0,04365
NaAlSiO ₄ (Nephelin)	0,630	0,602
NaAlO ₂	25,7	10,7
KCl-Konzentration (ppm_{vol})		
KAlSi ₃ O ₈ (Mikroclin)	0,0467	0,0148
KAlSi ₂ O ₆	0,478	0,154
KAlSiO ₄	18	7
KAlO ₂	47	22

Wie man der Tabelle entnehmen kann, liegen die berechneten Konzentrationen für NaCl und KCl in der Kraftwerksatmosphäre niedriger als die entsprechenden Konzentrationen unter experimentellen Bedingungen. Als Grund hierfür ist der hohe Druck von 10 bar im Kraftwerk zu sehen. Dieser Vorteil wird teilweise durch die sich ergebende hohe Konzentration von HCl unter Gleichgewichtsbedingungen wieder kompensiert.

7.2 Abschätzung der Alkalikonzentration im Brenngas

Für eine Abschätzung der bei der Teilverbrennung zu erwartenden Alkalikonzentrationen im Brenngas wurden thermodynamische Rechnungen mit Hilfe der Fact-Datenbank durchgeführt. Berechnet wurde die Brenngaszusammensetzung sowohl für eine alkaliarme (Lausitz, WBK 1778) [8] als auch für eine alkalireiche Braunkohle (Hambach, HKN Ha62). Als Basis für die Rechnungen dienten die Ergebnisse der Elementanalysen beider Kohlen sowie die einem λ -Wert von 0,6 entsprechende Luftmenge. Die Brenngaszusammensetzung wurde für einen Druck von 10 bar im Temperaturbereich von 700 – 900 °C bestimmt. Das Ergebnis der Rechnungen ist in

Tabelle 7.2: Mit der Fact-Datenbank berechnete Zusammensetzung des Brenngases im Temperaturbereich zwischen 700 und 900 °C, P = 10 bar, $\lambda = 0,6$

	Lausitzkohle (WBK 1778)			HKN Kohle Hambach Ha62		
10 bar, λ = 0,6						
Element	700 °C	800 °C	900 °C	700 °C	800 °C	900 °C
N ₂ (Vol-%)	62,19	61,47	61,42	62,37	61,62	61,55
CO ₂	13,08	11,59	10,79	13,07	11,46	10,67
CO	9,76	11,60	12,42	10,69	12,60	13,41
H ₂ O	6,43	7,24	7,97	5,63	6,42	7,12
H ₂	7,85	7,96	7,37	7,52	7,76	7,13
CH ₄	0,59	0,048	0,0041	0,65	0,054	0,0046
H ₂ S	0,049	0,034	0,046	0,036	0,035	0,053
HCl	0,021	0,022	0,022	0,002	0,006	0,006
NaCl	0,0003	0,0012	0,0015	0,0003	0,0035	0,0137
KCl	0,0003	0,00095	0,0011	0,00066	0,0025	0,0031
(NaCl) ₂	0,0001	0,0002	-	0,0001	0,0016	0,0036
(KCl) ₂	-	-	-	0,00025	0,0004	0,0012
spez. Vol. (l _{Gas} /Kg _{Kohle})	1511	1686	1845	1526	1703	1864

Tabelle 7.2 dargestellt. Hiernach führt die Erhöhung der Brennraumtemperatur auf Werte von größer 700 °C zu einem starken Anstieg der Alkalikonzentration im Brenngas. Wie zu erwarten, ist dieser Anstieg um so deutlicher, je mehr Alkalien in der Kohle vorhanden sind. Die Rechnungen belegen, dass gerade im Falle stark alkalihaltiger Kohlen, wie zum Beispiel der HKN Kohle, eine Erhöhung der Brennraumtemperatur auf 900 °C nicht sinnvoll ist. Bei einer Brennraumtemperatur von 700 °C ergeben sich für beide Kohlen annähernd gleiche Alkaligehalte im Brenngas.

8 Experimentelle Untersuchungen zum Sorptionsverhalten

8.1 Für die Untersuchungen verwendete Sorptionsmaterialien

Wie in Kapitel 7 beschrieben, hängt die Aufnahmefähigkeit von aluminosilikatischen Sorptionsmaterialien vom Verhältnis zwischen SiO_2 und Al_2O_3 ab. Aus diesem Grund wurden für die Versuche Modellsorbentien hergestellt, um die Aufnahmefähigkeit der Materialien für Alkalien mit den in thermodynamischen Rechnungen ermittelten Werten für die Aufnahmefähigkeit und den maximalen Alkalirückhalt direkt vergleichen zu können. Für einen späteren Einsatz im Kraftwerksbetrieb ist die eigene Herstellung der Sorptionsmaterialien nicht wünschenswert, da sie mit hohem Aufwand und damit hohen Kosten verbunden ist.

Tab. 8.1: Hauptphasen und Hersteller der verwendeten Sorptionsmaterialien

Sorptionsmaterial	Hauptphasen	Hersteller
Weipa-Bauxit	$\text{AlO}(\text{OH})$ Böhmit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, SiO_2 Cristoballit, Fe_2O_3 Hematit	VAW
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Mullit	Nabeltec
Schamott	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Mullit	Nabeltec
Silikagel	Kieselgel	-
Katzenstreu	SiO_2 Quarz/Cristoballit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Mullit	Lidl

Tab. 8.2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Sorptionsmaterialien in Massen-%

Sorptionsmaterial	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (1/1)	62,92	37,08	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (1/4)	29,79	70,21	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (1/8)	17,5	82,5	-	-	-	-	-	-
Weipa-Bauxit	56,9	4,75	5,42	2,39	0,01	0,02	n. b.	n. b.
Mullit	64,64	28,25	0,19	0,17	<0,01	0,36	0,05	0,04
Schamott	58,4	36,38	1,03	2,59	0,04	0,08	0,05	0,06
Silikagel	<0,2	89,24	0,2	0,17	0,22	0,12	0,18	0,04
Katzenstreu	13,42	50,72	4,29	0,74	1,49	1,08	2,94	3,49

Unumgänglich erscheint daher die Auffindung natürlicher Sorptionsmaterialien, die direkt, ohne eine weitere Bearbeitung, im Prozess eingesetzt werden können.

Anhand der in der Literatur beschriebenen Untersuchungsergebnisse wurden für die Messungen technische Sorptionsmaterialien ausgesucht. Tabelle 8.1 zeigt die in den Versuchen verwendeten Materialien, deren Hauptphasen sowie die Bezugsquellen für die einzelnen Materialien. Im Falle des Silika Gels ist kein Hersteller angegeben, hier wurde herkömmliches Silika-Trockenmittel verwendet.

Vor dem Einsatz der Sorptionsmaterialien wurden diese chemisch analysiert. Die Analysen wurden in der Zentral-Abteilung für chemische Analysen im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Dazu wurden die Materialien mit Lithiumborat bei 1050 °C aufgeschlossen, die Schmelze anschließend mit HCl (3%) gelöst und eine Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma durchgeführt.

Wie man in Tabelle 8.2 erkennt, ist vor allem beim Katzenstreu mit 1,49 % Na₂O und 1,08 % K₂O schon eine Anfangsbeladung mit Alkalien vorhanden. Voruntersuchungen an den Materialien sollen Aufschluss darüber geben, in welcher Form diese Alkalien in den Materialien vorliegen und ob diese bei den im Prozess gegebenen Temperaturen freigesetzt werden oder im Material verbleiben. Die Klärung dieses Sachverhalts wird im folgenden Kapitel beschrieben.

8.2 Probenvorbereitung

Die zu untersuchenden Sorptionsmaterialien sollten in den späteren Versuchen als Schüttung in ein waagerechtes Reaktionsrohr eingebracht werden und dann von einem mit Alkalien beladenen Gaststrom durchströmt werden. Für diese spezielle Anwendung wurden die verschiedenen Materialien unterschiedlich vorbehandelt.

Die SiO₂/Al₂O₃- Mischungen wurden zu Pellets gepresst (Ø 8 mm, h = 5 mm) und anschließend bei 1400 °C für 50 Stunden ausgelagert (s. Abb. 8.1, C). Danach wurden die Pellets zerbrochen und eine Siebfraction von 3 - 4 mm hergestellt.

Mullit und Schamott wurden in ihrem angelieferten Zustand verwendet, Siebfraction von 2-3 mm (vgl. Abb. 8.1, H, I). Eine weitere thermische Behandlung fand bei diesen Materialien nicht statt.

Das Silika Gel (Abb. 8.1, G) wurde bei 750 °C 10 Stunden getrocknet. Der Durchmesser der Silikakugeln betrug 2 mm. Durch diese Behandlung wurde die Porösität deutlich erhöht.

Bauxit und Katzenstreu wurden vor den Versuchen bei 750 °C für 24 Stunden ausgelagert. Ebenso wie beim Silika Gel sollte durch diese thermische Behandlung das Kristallwasser entfernt werden. Auf diese Weise sollte einer Volumenverringerung der Schüttung aufgrund des Verlusts flüchtigen Bestandteile während der Versuche vorgebeugt werden. Der Trocknungsprozess führte beim Katzenstreu zu einer deutlichen Farbänderung (s. Abb. 8.1, A, B). Der Weipa Bauxit wurde durch die Auslagerung rötlich, seine Porösität wurde deutlich erhöht.

Aufgrund des niedrigen Siliziumgehalts des Bauxits wurde eine Probe durch Schlemmen mit einer Emulsion aus Siliziumoxid und Wasser an der Oberfläche mit Silizium angereichert. Der auf diese Weise behandelte Bauxit ist in Abbildung 8.1, F gezeigt.



Abb. 8.1: In den Sorptionsversuchen verwendete technische Sorbentien. A,B: Katzenstreu vor und nach Auslagerung, C: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pellets D,E: Weipa Bauxit, F: Weipa Bauxit + SiO_2 , G: Silika Gel, H: Schamott, I: Mullit

In Kapitel 8.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass in Bauxit und in Katzenstreu bereits im Ausgangszustand Natrium und Kalium vorhanden sind. Für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung war deshalb die Form der Alkalien in diesen Materialien von Interesse.

Aus diesem Grund wurden die Alkaligehalte und Chlorgehalte der unbehandelten Proben sowie von Proben nach 10-stündiger Auslagerung bei 750 °C bestimmt. Wie man Tabelle 8.3 entnehmen kann, ist der Chlorgehalt aller untersuchten Proben sehr gering. Zusammen mit der Tatsache, dass sich die Alkaligehalte in den Proben durch die Auslagerung nicht verringert haben, lässt dies darauf schließen, dass die Alkalien in diesen Materialien nicht als Chloride vorliegen, sondern in Alumosilikaten gebunden sind. Der relative Anstieg der Alkaligehalte der ausgelagerten Proben gegenüber den unbehandelten Proben ist durch die hohen Glühverluste (vgl. Tab. 8.3) zu erklären.

Die Glühverluste der Sorptionsmaterialien wurden durch Auslagern bei 1000 °C für 30 min bestimmt. Kristallwasser wird im Temperaturbereich zwischen 550 und 650 °C freigesetzt, im Temperaturbereich zwischen 800 und 900 °C werden letzte Hydroxide abgespalten.

Tab. 8.3: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Sorptionsmaterialien, Glühverlust

Sorptionsmaterial	Behandlung	K (Mass.-%)	Na (Mass.-%)	Cl (Mass.-%)	Glühverlust (Mass.-%)
Weipa Bauxit	unbeh.	0,15	< 0,01	0,006	-
	750°C/10 h	0,028	0,015	0,007	-
	1000°C/30 min	-	-	-	24,6
Katzenstreu	unbeh.	1,1	1,2	0,011	-
	750°C/10 h	1,2	1,4	0,006	-
	1000°C/30 min	-	-	-	22,3
Silika Gel	1000°C/30 min	-	-	-	13,1

Aufgrund der Vorbehandlungen konnten die ausgewählten Materialien in einer waagerechten Schüttung untersucht werden. Vor allem durch die Freisetzung des Kristallwassers während der thermischen Vorbehandlung findet die Schrumpfung der Materialien vor den Versuchen statt. Das ist wichtig, weil das Zusammensinken der Schüttung bei den Versuchen verhindert wird und somit ein Vorbeiströmen des zu reinigenden Gases unterdrückt werden kann.

8.3 Übersichtsversuche zur Natriumsorption

Für die späteren Hauptversuche sollten aus der in Tabelle 8.1 gezeigten Liste die vielversprechendsten Sorptionsmaterialien ausgewählt werden. Dazu wurden die Materialien als Schüttung in die Durchflussapparatur entsprechend Abbildung 5.22 eingebracht. Zur Verkürzung der Versuchsdauer wurde die Länge der Schüttung auf 12 mm festgelegt und ein Reaktorrohr mit Ø 20 mm verwendet.

Als Trägergas wurde, soweit nicht anders erwähnt, ein Gemisch aus 3 % H_2 und 3 % H_2O in Helium verwendet. Zur Ermittlung des Einflusses von Wasser auf das Sorptionsverhalten wurden einige Versuche auch mit trockenem Trägergas durchgeführt (3 % H_2 in Helium). Der Trägergasstrom wurde zu 3 l/min eingestellt, woraus eine Gasgeschwindigkeit von 0,55 m/s und eine Verweilzeit im Sorptionsbett von 0,02 s (bez. auf Leerrohr) resultierte. Der Trägergasstrom wurde an der Quelle mit 85 ppm_{vol} NaCl beladen. Die Versuchsdauer betrug zwischen 52 und 192 h. Zur Ermittlung des Einflusses der Korngröße auf das Sorptionsverhalten wurde diese am Beispiel des Bauxits durch die Verwendung unterschiedlicher Siebfraktionen verändert. Nach Abschluss der Versuche wurden die Proben umfangreichen Analysen unterzogen. Diese umfassten eine chemische Analyse, XRD-Untersuchungen sowie REM- und EDX-Untersuchungen.

8.3.1 Chemische Analyse der mit Natrium beladenen Sorptionsmaterialien

Tab. 8.4: Chemische Analyse der mit Na beladenen Materialien nach den Übersichtsversuchen

Sorptionsmaterial	Korngröße (mm)	Versuchsdauer (h)	Gaszusammensetzung (%)	Na (Mass.-%)	K (Mass.-%)	Cl (Mass.-%)
Bauxit	3-4	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,4	<0,02	0,735
	4-5	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,4	<0,02	-
	1,5-3	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	7,7	<0,02	0,423
	1,5-3	52	He/H ₂ (97/3)	2,8	0,14	1,027
	1,5-3	52	He	3,5	0,022	1,041
Bauxit + SiO ₂	3-4	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,5	<0,02	-
Mullit	1,5-3	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	0,48	0,15	-
Schamott	1,5-3	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	0,5	0,056	-
Silikagel	2	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	3,0	<0,02	0,113
Katzentreu	1,5-3	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,9	0,54	0,01
	1,5-3	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	11,4	<0,02	0,011
	1,5-3	52	He/H ₂ (97/3)	4,4	0,4	0,131
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 1:1	3-4	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	2,9	<0,02	-
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 1:4	3-4	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	2,3	<0,02	-
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 1:8	3-4	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	3,0	<0,02	-
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 1:8	3-4	52	He/H ₂ (97/3)	0,77	<0,02	-

Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 8.4 gezeigt. Die Auswertung der 52 h Versuche mit $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ als Trägergas identifizierte eindeutig Bauxit mit 54 mg/g und Katzenstreu mit 59 mg/g als die Sorptionsmaterialien mit der höchsten Na-Aufnahme. Die Veränderung der Korngröße von 3 - 4 auf 4 - 5 mm beim Bauxit hatte auf die Beladung ebenso wie das Schlemmen der Oberfläche mit der Silizium/Wasser Emulsion keinen Einfluss. Mullit und Schamott zeigten von allen Sorptionsmaterialien mit 5 mg/g die geringste Aufnahme. Silika Gel lag mit 30 mg/g bzgl. der Aufnahmefähigkeit im Mittelfeld. Die selbst hergestellten Mischungen aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ zeigten eine ähnlich hohe Aufnahme wie das Silika Gel.

Die geringen oder gar nicht nachweisbaren Chlorgehalte der Sorptionsmaterialien mit hohem Siliziumgehalt lassen auf eine Chemisorption bzw. chemische Reaktion des Natriums mit der Matrix des Sorptionsmaterials schließen. Im Falle des Bauxits zeigt die chemische Analyse deutlich mehr Chlor, was neben der Chemisorption auf eine andere Bindungsform hindeutet. Das Molverhältnis von Na zu Chlor lag hier bei 5:1.

Bei Verwendung von trockenem Trägergas erkennt man sowohl bei Bauxit mit 28 mg/g als auch bei Katzenstreu mit 44 mg/g eine deutliche Reduktion der Na-Aufnahme in Abwesenheit von Wasser. Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang bei der Betrachtung des Modellsorbens $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8. Hier sank die Natriumaufnahme um ca. 75 %. Das Wasser hat demnach also einen entscheidenden Einfluss auf die Sorption. Bemerkenswert ist an dieser Stelle der hohe Chlorgehalt der Bauxit-Probe mit einem Natrium zu Chlor Molverhältnis von 1:1,8.

Die beiden vielversprechendsten Materialien, Bauxit und Katzenstreu, wurden in weiteren Versuchen 192 h in der Durchflussapparatur im $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Gasstrom mit 85 ppm_{vol} NaCl belassen. Wie man aus Tabelle 8.4 entnehmen kann, ließ sich dabei die Beladung des Bauxit mit Natrium auf 77 mg/g steigern, Katzenstreu zeigte sogar eine Aufnahme von 114 mg/g. Dabei ist erwähnenswert, dass sich beim Katzenstreu mit steigender Natriumaufnahme die Kaliumkonzentration verringert. So sank der Kaliumgehalt von 11 mg/g im Ausgangsmaterial auf 5,4 mg/g nach 52 h und auf einen Gehalt < 0,2 mg/g nach 192 h. Bei der Bewertung von Katzenstreu als Sorptionsmaterial muss außerdem beachtet werden, dass sich in diesem Material auch vor den Versuchen schon eine Na-Anfangsbeladung von 12 mg/g befand.

8.3.2 Optische Erscheinungsform der Sorptionsmaterialien nach den Versuchen

Nach den Übersichtsversuchen wurden die Materialien visuell untersucht. Abbildung 8.2 zeigt Aufnahmen der Materialien vor und nach den Versuchen. In allen Fällen war eine deutliche Änderung des Erscheinungsbildes gegeben. Katzenstreu und Bauxit veränderten ihre Farbe von

braun bzw. rot-braun nach dunkelgrau bzw. hellgrau (Abb. 8.2, A-D). Wie durch spätere Röntgenanalyse zu erklären ist, sind diese Farbänderungen wahrscheinlich auf die Reduzierung von Fe_2O_3 (Hämatit) zu Fe_3O_4 (Magnetit) und FeO (Wüstit) zurückzuführen. Das Silika Gel ändert seine Farbe durch die Einbindung von Natrium von transparent nach weiß, wie auch die Erfahrungen mit dem Quarzreaktor (vgl. Kap. 5.2.1) bestätigen.



Abbildung 8.2: Visuelle Erscheinung der Sorptionsmaterialien vor und nach der Natrium-Beladung, A, B: Katzenstreu, C, D: Bauxit, E, F: Silikagel, G, H: Mullit, I, J: Schamott, K: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:1 (beladen), L: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8 (beladen), Gasatmosphäre 94 % He , 3 % H_2 , 3 % H_2O , 85 ppm_{vol} NaCl

Der Mullit ändert seine Farbe an der Oberfläche von weiß nach hellgrau (Abb. 8.2, G, H) und der Schamott von hellgrau nach dunkelgrau (Abb. 8.2, I, J). Ob diese Farbänderungen auf die Reduzierung von Eisen zurückzuführen sind, ist zumindest fraglich, da die Eisengehalte dieser Materialien im Ausgangszustand mit 0,19 % Fe_2O_3 beim Mullit und 1,03 % Fe_2O_3 beim Schamott deutlich niedriger sind als bei Bauxit und Katzenstreu.

Die in Abbildung 8.2 mit K gekennzeichnete Probe ist die Mischung aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:1. Die oberflächliche Verfärbung dieser Probe nach grau ist auch auf den Einfluss von Eisen zurückzuführen. Da im Ausgangsmaterial jedoch kein Eisen vorhanden war, ist die Ursache hier im Abrieb des Presswerkzeugs, mit dem die Proben zu Pellets verpresst wurden, zu suchen.

Im Gegensatz dazu wies die Probe aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8 an der Oberfläche eine deutliche Glasschicht auf, welche wahrscheinlich durch Reaktion von Natrium mit dem Siliziumoxid entstanden ist. Im Probeninnern hatte rein optisch keine Reaktion stattgefunden.

8.3.3 REM- und Röntgenanalyse der mit Natrium beladenen Sorptionsmaterialien

Nach den Übersichtsversuchen, Auslagerung einer Schüttung der einzelnen Materialien in einem Gastrom aus He/3% H₂/3% H₂O und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 bzw 192 h, wurden die dort verwendeten Sorptionsmaterialien einer ausführlichen Untersuchung mittels REM bzw. EDX und Röntgenbeugungsanalyse unterzogen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dienten primär der Klärung der Frage, wie sich das aufgenommene Natrium über den Probenquerschnitt verteilt. Denkbar waren hier eine gleichmäßige Aufnahme über das gesamte Sorptionsmaterial oder ein Konzentrationsprofil von der Oberfläche zum Innern des Materials. Die Röntgenbeugungsanalyse sollte Aufschluss über die Phasenbildung durch den Einbau von Natrium in die Alumosilikat-Matrix der Materialien geben. Hierzu wurden die Materialien sowohl vor als auch nach den Versuchen untersucht. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen geordnet nach den einzelnen Sorptionsmaterialien aufgeführt.

Silika Gel

Die Röntgenbeugungsanalyse des Silika Gels im Ausgangszustand weist lediglich verschiedene Modifikationen von SiO₂, vorwiegend Quarz, und daneben die Hochtemperaturmodifikationen Tridymit und Kristobalit auf. Abbildung 8.3 zeigt die REM-Aufnahme einer Silika Gel Kugel nach der Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h bei 750°C.

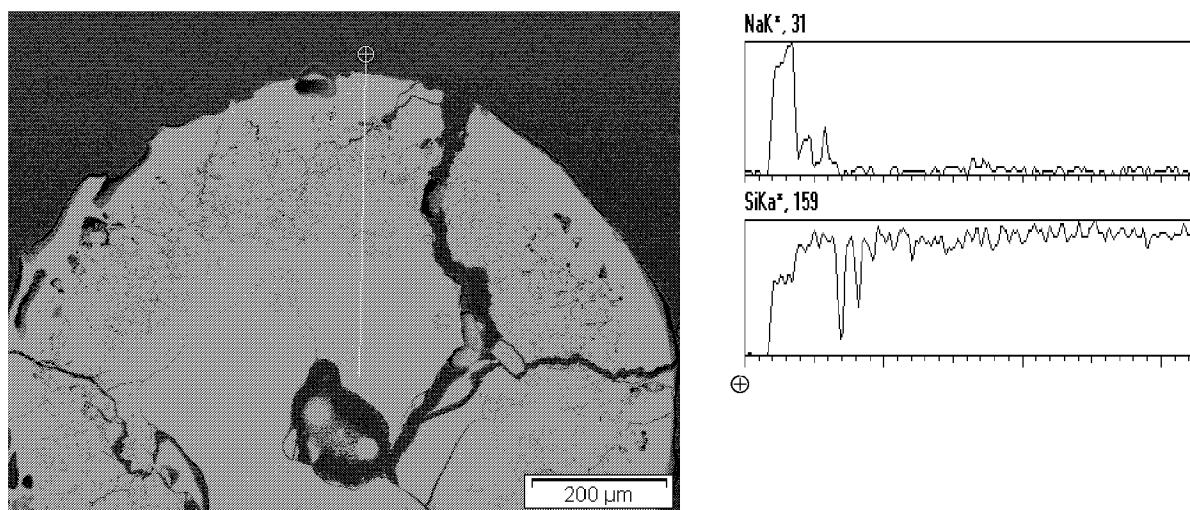


Abb. 8.3: REM-Aufnahme und Linescan von Silika Gel nach der Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h bei 750°C.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, findet die Aufnahme von Natrium während des Versuchs lediglich in der Nähe der Oberfläche statt. Durch EDX kann dort eine Maximalbeladung mit Natrium von 145,6 mg/g gefunden werden. Bereits 150 µm unterhalb der Oberfläche sinkt dieser Wert unter 5 mg/g. Dieser Sachverhalt lässt sich nur dadurch erklären, dass sich durch

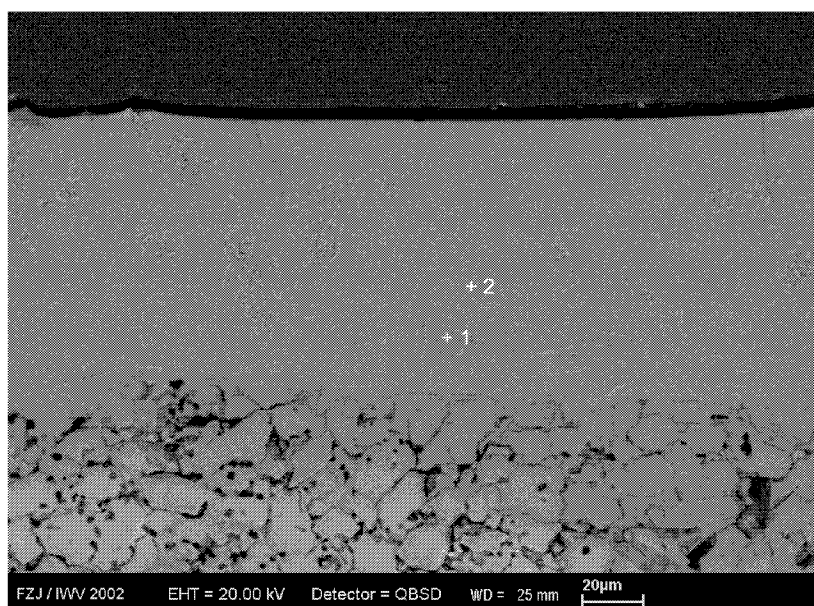
Aufnahme von Natrium die oberflächennahe Schicht der Silikakugeln durch Bildung von Natriumsilikat verdichtet und dadurch die weitere Diffusion von Natriumatomen in das Innere der Kugeln stark verlangsamt wird.

Die Röntgenbeugungsuntersuchung der Silika Gel Kugeln nach den Übersichtsversuchen weist die gleichen Phasen auf wie das Ausgangsmaterial. Eine natriumhaltige, kristalline Phase kann nicht identifiziert werden.

Da die Versuchsdauer mit 52 h vergleichsweise lang, die Gesamtaufnahme an Natrium bei diesem Material mit 30 mg/g jedoch gering war und eine weitere Verkleinerung der Kugeln für den praktischen Einsatz schwierig ist, scheidet reines Siliziumdioxid als Sorptionsmaterial für die Alkaliheißgasreinigung im Kraftwerk aus.

Al₂O₃/SiO₂ – Mischungen

Abbildung 8.4 zeigt das REM Bild des Querschliffs durch die oberflächennahe Schicht eines Pellets der Mischung aus Al₂O₃/SiO₂ 1:8 und die mittels EDX bestimmte Zusammensetzung zweier ausgewählter Punkte. Die Mischung im Verhältnis 1:8 wurde ausgewählt, weil sie die stöchiometrische Zusammensetzung ist, bei der sich laut thermodynamischen Rechnungen (vgl. Kap. 7) die thermodynamisch stabilste Alumosilikat-Phase Albit (NaAlSi₃O₈) bildet.



Punkt 1)

Na	0,01 %
Si	0,21 %
Al	48,22 %

Punkt 2)

Na	17,98 %
Si	28,99 %
Al	4,06 %

(Massen-%)

Abb. 8.4: REM-Aufnahme der oberflächennahen Schicht eines Pellets der Mischung Al₂O₃/SiO₂ 1:8 nach der Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h bei 750 °C

Wie Abbildung 8.4 zeigt, ist eine Natriumsorption bei dieser Probe ebenfalls nur in der Nähe der Oberfläche bis ca. 100 µm feststellbar. Im Inneren dieses Materials kann keinerlei Veränderung

des Materials durch den Versuch festgestellt werden. In der Randschicht liegen zwei Phasen nebeneinander vor. Zum einen eine amorphe siliziumreiche Phase mit hohem Natriumgehalt von etwa 180 mg/g und nur sehr geringen Anteilen Aluminiumoxid (Punkt 2), daneben eine aluminiumoxidreiche Phase, in der kaum Natrium und Siliziumdioxid vorhanden sind.

Entgegen den Erwartungen kommt es bei den hier verwendeten Mischungen von Al_2O_3 und SiO_2 nicht zur Bildung von Natriumalumosilikaten. Vielmehr findet eine Natriumsorption entsprechend der oben beschriebenen Einbindung von Natrium in Silika Gel statt. Ein Grund dafür liegt in der Herstellung der Pellets. Die Dauer und Temperatur der Auslagerung der Pellets sind mit 50 Stunden und 1400 °C nicht lang bzw. hoch genug, um Mullit zu bilden, aus dem sich anschließend mit dem Natrium in der Gasphase ein Natriumalumosilikat bilden kann.

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich aus Abbildung 8.5, welche eine REM-Aufnahme des Querschliffs durch die oberflächennahe Schicht von Pellets der Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:4 (linke Abbildung) und der Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:1 (rechte Abbildung) zeigt.

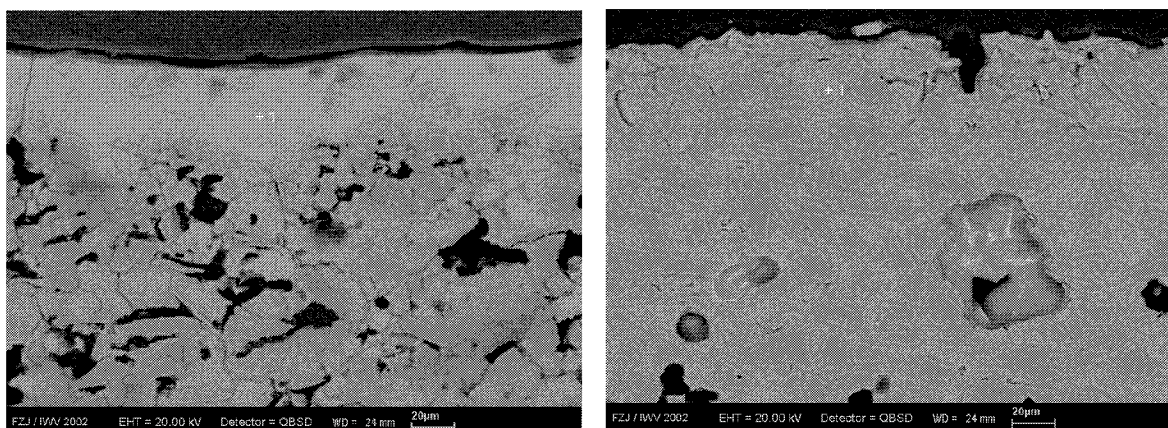


Abb.8.5: REM-Aufnahme der oberflächennahe Schicht von Pellets der Mischung aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:4 (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:1 (rechts) nach der Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h bei 750 °C

Auch hier ist bei beiden Proben wieder das gemeinsame Vorliegen einer amorphen silikatischen Phase (1) mit einem Natriumgehalt von ca. 180 mg/g und daneben einer aluminiumoxidreichen Phase zu erkennen. Lediglich das Verhältnis dieser beiden Phasen untereinander ändert sich entsprechend dem Verhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2 in der Ausgangsmischung.

Ebenso wie bei der hoch siliziumdioxidreichen Mischung sind die bei diesen beiden Mischungen während der Versuche gebildeten natriumreichen Phasen nahezu ausschließlich röntgenamorph. Abbildung 8.6 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Mischungen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mit den Verhältnissen 1:1 und 1:8 nach der Auslagerung.

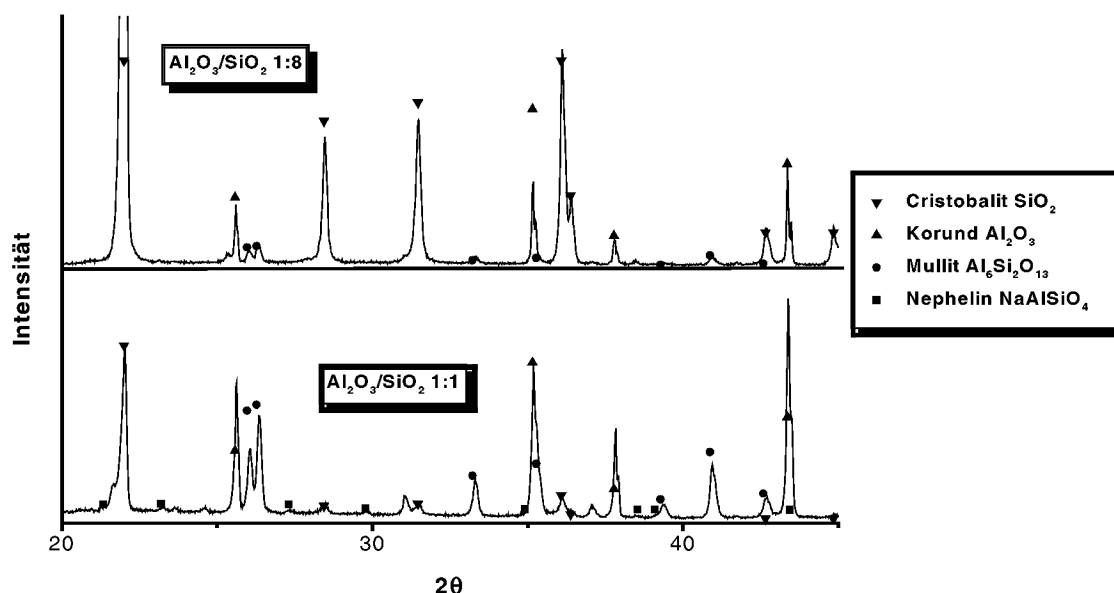


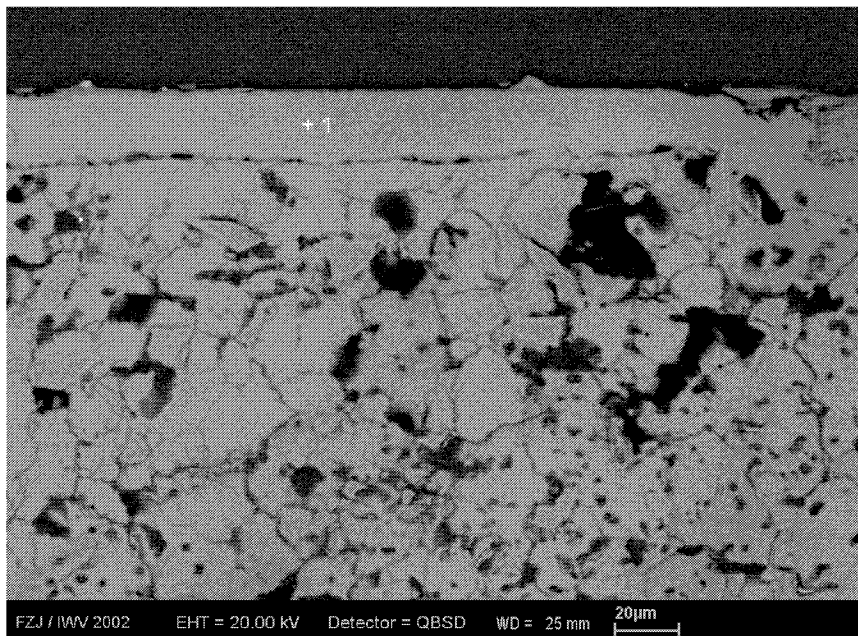
Abb. 8.6: XRD-Diagramme der Mischungen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mit den Verhältnissen 1:1 und 1:8 nach der Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 52 h

Während sich bei der hoch siliziumdioxidreichen Mischung durch Röntgenbeugungsanalyse kein Natriumalumosilikat nachweisen lässt, lassen sich beim Mischungsverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:1 geringe Mengen Nephelin (NaAlSiO_4) feststellen. Hier ist durch den größeren Anteil von Al_2O_3 und die damit verbundene größere Kontaktfläche von SiO_2 zu Al_2O_3 die Bildung einer Natriumalumosilikat-Phase begünstigt.

Wie bereits oben gezeigt, handelt es sich bei der Aufnahme von Natrium durch Pellets der Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8 praktisch um die Sorption von Natrium durch reines SiO_2 . Aus diesem Grund wurden Pellets dieser Mischung auch dafür herangezogen, den Einfluss von Wasser auf die Sorption zu überprüfen.

Abbildung 8.7 zeigt die REM-Aufnahme der oberflächennahen Schicht eines Pellets der Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8 nach der Natriumsorption in trockenem Trägergas.

Wie zu erwarten, ist hier die natriumreiche Phase an der Oberfläche des Pellets deutlich dünner als die Schicht, die sich bei der Anwesenheit von Wasser unter den ansonsten selben Bedingungen bildet (vgl. Abb. 8.4). Aufgrund des in Kapitel 3.4 beschriebenen Sorptionsmechanismus muss der Ausschluss von Wasser zu einer wesentlich geringeren Natriumaufnahme des Siliziumdioxids führen.

**Punkt 1)**

Na	16,23 %
Si	28,42 %
Al	0,82 %

(Massen-%)

Abb. 8.7: REM-Aufnahme der oberflächennahen Schicht einer Pellets der Mischung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:8 nach der Auslagerung in He/H_2 und 85 ppm_{vol} NaCl

Dass sich überhaupt eine Einbindung von Natrium in dieses Sorptionsmaterial unter diesen Bedingungen nachweisen lässt, ist auf eine geringe Restfeuchte im Heißgas zurückzuführen.

Mullit und Schamott

Der Mullit M 72 und der Schamott Mu 60 weisen trotz ihres hohen Siliziumgehalts nach der Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ und 85 ppm_{vol} NaCl nach 52 h einen Natriumgehalt von nur etwa

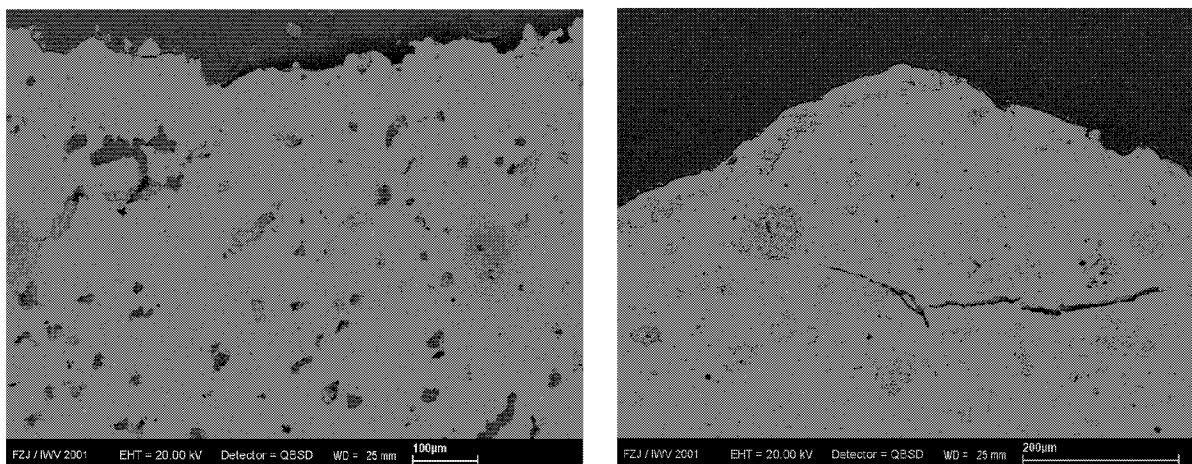


Abb. 8.8: REM-Aufnahme des Mullits M 72 (links) und des Schamott Mu 60 (rechts) nach den Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 52 h

5 mg/g auf. Eine Begründung dafür lässt sich anhand der REM-Aufnahmen dieser beiden Sorptionsmaterialien geben. Wie man in Abbildung 8.8 erkennt, ist die Porosität von Mullit und

Schamott sehr gering. Dadurch wird die Diffusion von Natrium ins Innere des Materials gehemmt, was die geringe Na-Aufnahme von Mullit und Schamott bei diesen Versuchen erklärt, obwohl der hohe Siliziumgehalt in diesen beiden Sorptionsmaterialien generell die Bildung von Natriumalumosilikaten begünstigt, wie die Röntgenbeugungsanalyse des Schamott Mu 60 nach den Übersichtsversuchen zeigt (vgl. Abb. 8.9).

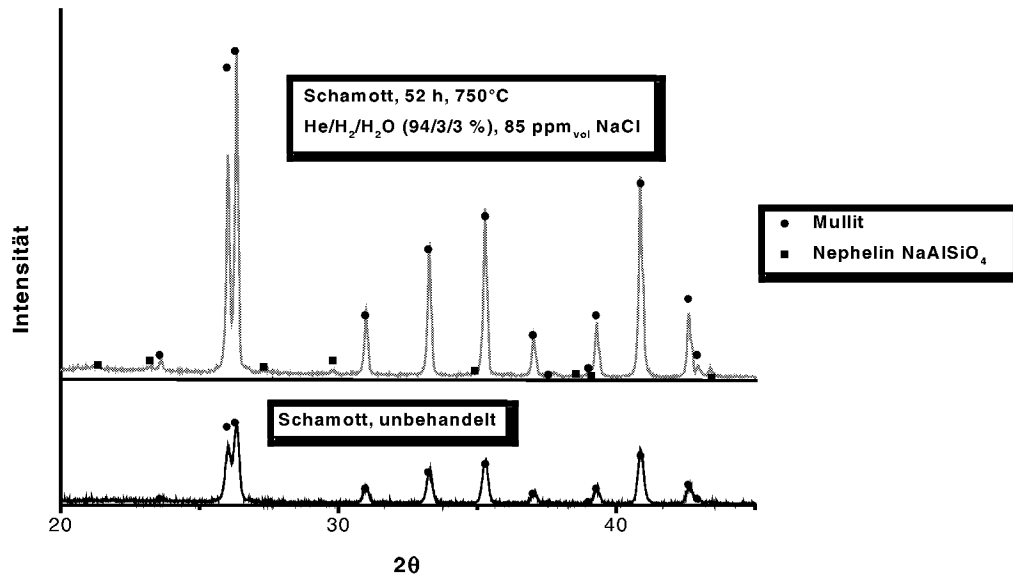


Abb. 8.9: XRD-Diagramme des Schamott Mu 60 nach der Auslagerung in He/H₂/H₂O und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 52 h (oben) und vor den Versuchen (unten)

Die Hauptphase Mullit ändert sich durch die Versuche nicht. Nach der Auslagerung sind jedoch geringe Mengen Nephelin vorhanden. Prinzipiell ist also die Natriumsorption durch Mullit und Schamott möglich, jedoch läuft dieser Prozess im Falle dieser beiden Sorptionsmittel aufgrund ihrer geringen Porosität und der damit erschwerten Diffusion von Natrium ins Innere des Materials sehr langsam ab, so dass der Einsatz dieser Materialien im späteren Kraftwerksbetrieb nicht sinnvoll ist.

Katzenstreu

Katzenstreu zeigt, wie oben beschrieben, mit einer Natriumaufnahme von 59 mg/g nach 52 h und 114 mg/g nach 192 h die höchste Na-Aufnahme der hier untersuchten Materialien. Hierfür ist nicht zuletzt die hohe Porosität dieses Materials verantwortlich. Hinzu kommt das sehr günstige Verhältnis von Al₂O₃ zu SiO₂ von 1:6. Abbildung 8.10 zeigt eine REM-Aufnahme und ein Element-Mapping des Katzenstreus nach der Auslagerung in He/H₂/H₂O und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 192 h.

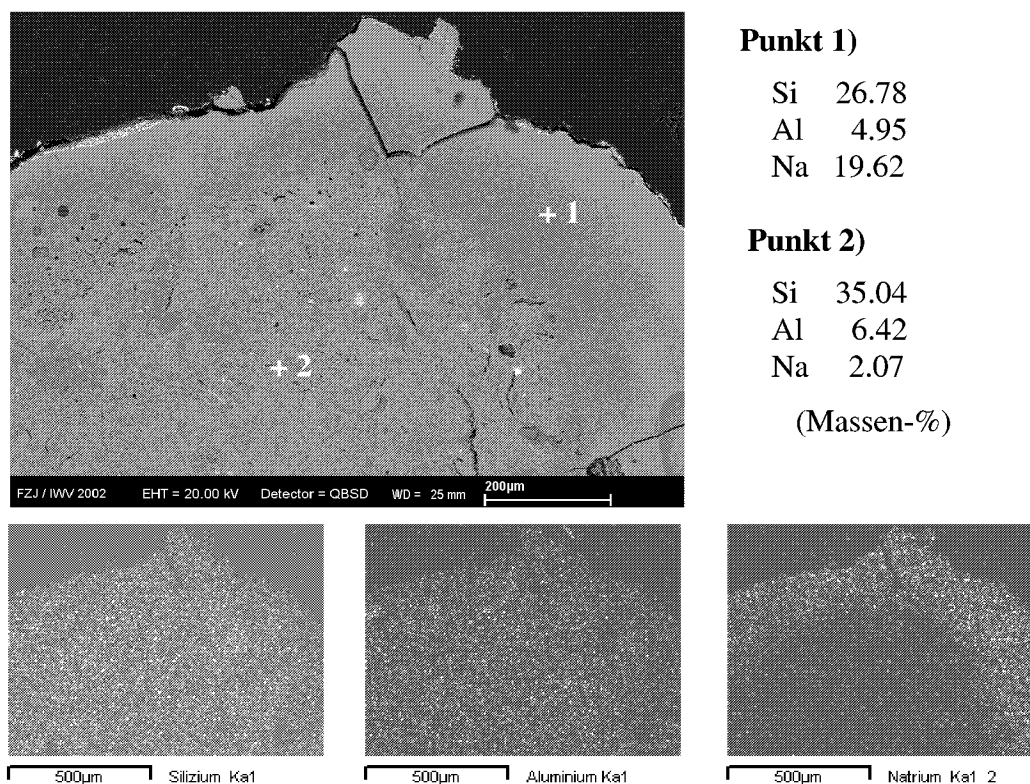


Abb. 8.10: REM-Aufnahme und Element-Mapping des Katzenstreu nach der Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 192 h

Im Randbereich der Probe lässt sich eine Veränderung bis etwa 250 µm erkennen. In diesem Bereich findet man eine Anreicherung von Natrium, während sich die Elemente Silizium und Aluminium gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilen. Wie man an der REM-Aufnahme erkennt, führt die Aufnahme von Natrium im Randbereich der Probe zu einer Verdichtung des Materials. Dadurch wird die weitere Natriumaufnahme erschwert. Dennoch findet man bei Katzenstreu eine deutlich höhere Aufnahme als bei reinem Silika Gel, was primär mit der matrix-stabilisierenden Wirkung des Aluminiumoxids zusammenhängt. Die maximale Na-Konzentration in der Randschicht beträgt etwa 200 mg/g.

Der Vergleich mit dem Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse (Abb. 8.11) zeigt, dass für die Einbindung des Natriums in die Alumosilikat-Matrix hauptsächlich die Bildung von Nephelin verantwortlich ist. Nephelin besitzt einen Massenanteil an Natrium von 15,7 %. Der Großteil der oben bestimmten Na-Konzentration ist also durch die Einbindung in Nephelin zu erklären. Neben Nephelin finden sich auch geringe Mengen Albit. Der Rest des Natriums ist wahrscheinlich in amorphe Natriumsilikate eingebunden.

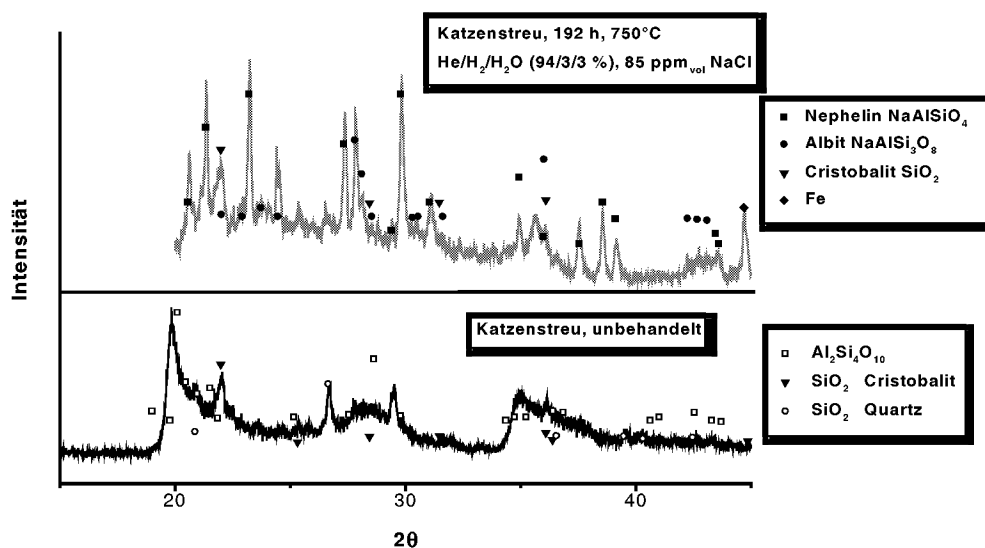


Abb. 8.11: XRD-Diagramm von Katzenstreu vor und nach der Auslagerung in He/H₂/H₂O und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 192 h

Die Existenz von reinem Eisen beweist die vollständige Reduktion des im Katzenstreu zu Beginn der Experimente vorliegenden Eisenoxids durch den im Trägergas vorhandenen Wasserstoff. Das Eisenoxid dient auf diese Weise während der Versuche als Sauerstoffdonator. Es unterstützt so den Sorptionsmechanismus nach Kap. 3.4 und erhöht somit die Sorptionsleistung von Katzenstreu als Sorptionsmaterial für die Alkalieinbindung.

Weipa Bauxit

Das letzte der untersuchten Materialien ist der Weipa Bauxit. Bauxit weist eine sehr hohe Inhomogenität bzgl. seiner Bestandteile auf, sowohl innerhalb eines Bauxit-Kügelchens als auch zwischen einzelnen Kügelchen. Die Einbindung von Natrium in Bauxit muss demnach auch auf verschiedenen Mechanismen beruhen. Die Porosität dieses Sorptionsmaterials ist sehr hoch, was die Diffusion von Alkalien in das Kugellinnere erleichtert. Zudem sorgt der hohe Gehalt an Aluminiumoxid für eine Stabilisierung der Matrix, so dass es nicht zu einer Kompaktierung der Außenschicht durch die Alkalisorption kommt. Abbildung 8.12 zeigt eine REM-Aufnahme und einen Linescan einer Bauxitkugel nach Auslagerung in He/H₂/H₂O und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h. Auffällig ist der sehr hohe Natriumgehalt an Stellen hoher Siliziumkonzentration. Der Natriumgehalt der Probe fällt zum Innern hin deutlich ab, ein Indiz dafür, dass die maximale Aufnahme noch nicht erreicht ist.

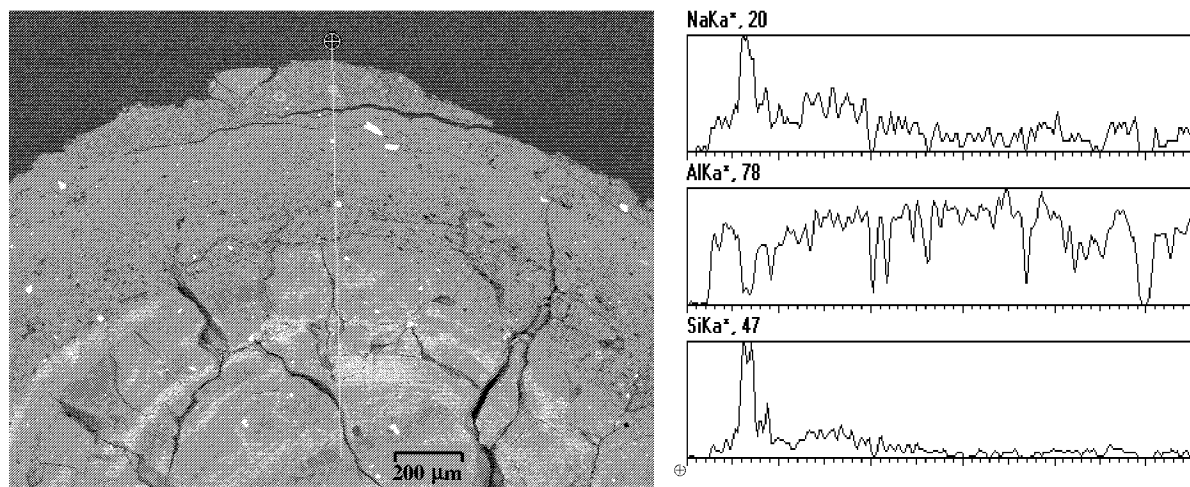


Abb. 8.12: REM-Aufnahme und Linescan einer Bauxitkugel nach Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 52 h

In Abbildung 8.13 kann man deutlich die verschiedenen Phasen innerhalb des Materials erkennen. Die Analyse zeigt den direkten Zusammenhang zwischen Siliziumkonzentration und Natriumaufnahme.

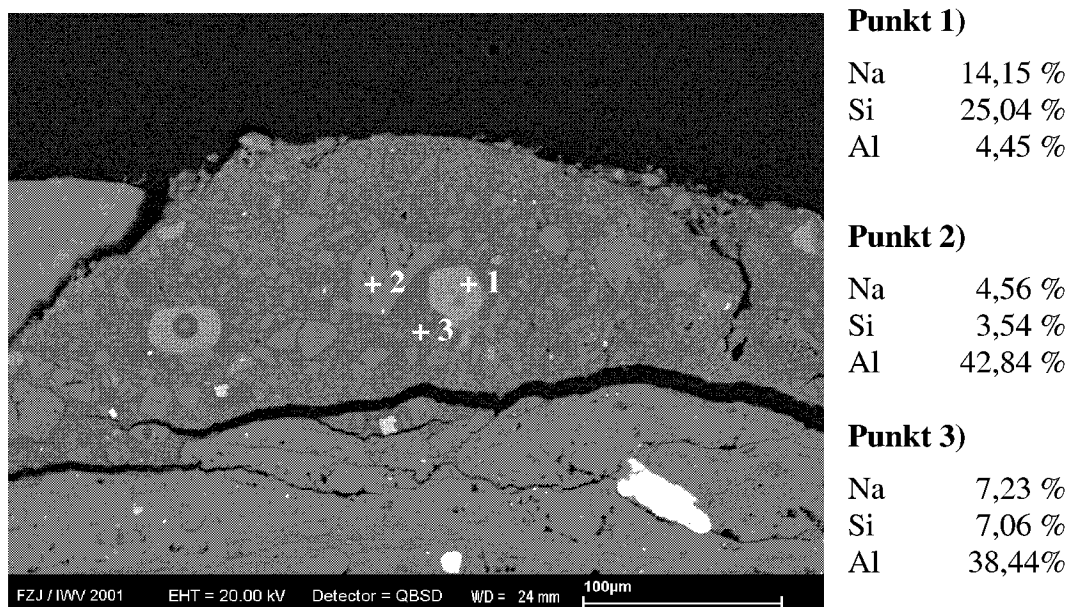


Abb. 8.13: REM-Aufnahme der oberflächennahen Schicht einer Bauxit-Kugel nach der Auslagerung in He/H₂O/H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl für 52 h

Wie bereits oben beschrieben, ändert sich die Zusammensetzung des Bauxit sehr stark zwischen den unterschiedlichen Kügelchen. Vor allem der Siliziumgehalt der Proben ist sehr großen Schwankungen unterworfen. In Abbildung 8.14 ist die REM-Aufnahme eines anderen Bauxit-Kügelchens nach einer Auslagerungszeit von 192 h gezeigt. Trotz eines vergleichsweise sehr

niedrigen Siliziumgehalts, ist die maximale Natriumkonzentration mit 19,85 % sehr hoch. Wie aus dem Linescan ersichtlich ist, nimmt die Natriumkonzentration hier auch wieder zum Innern

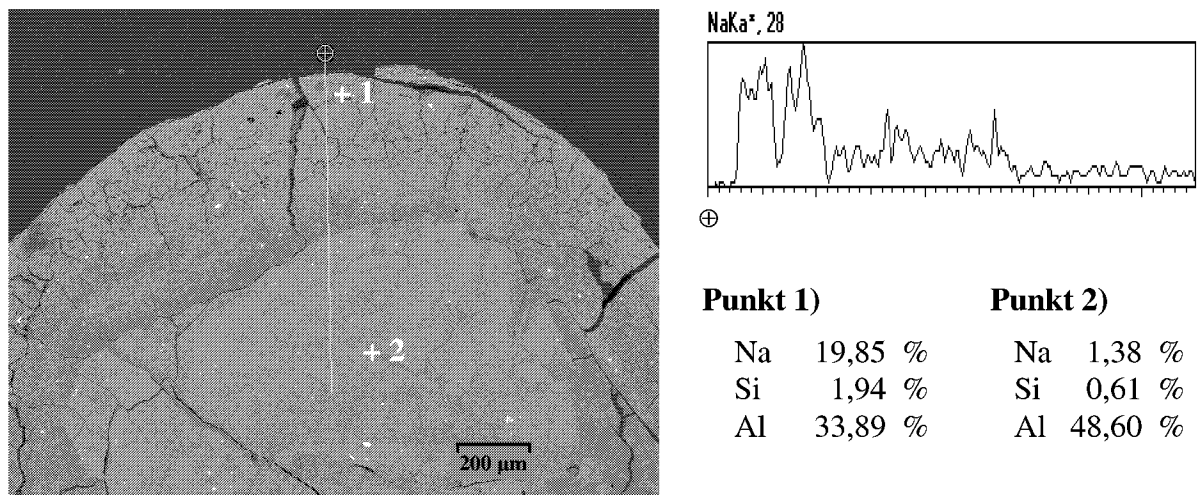


Abb. 8.14: REM-Aufnahme und Linescan eines Bauxit Kugelchens mit sehr hohem Al_2O_3 -Gehalt nach Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 192 h

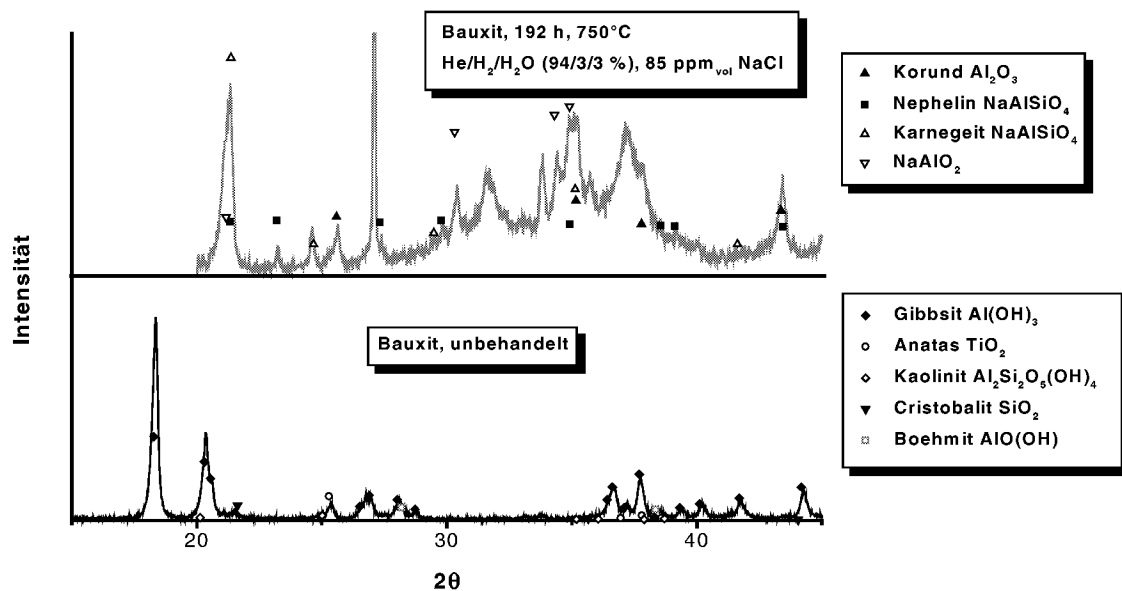


Abb. 8.15: Röntgenanalyse von Weipa Bauxit vor und nach der Auslagerung in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ und 85 ppm_{vol} NaCl bei 750 °C für 192 h

des Materials hin ab. Die hohe Na-Konzentration im Randbereich der Kugelchen und der Vergleich mit der durch chemische Analyse nach dem Versuch bestimmten Konzentration von nur 77 mg/g zeigt, dass bei dieser Versuchsdauer das Gesamtaufnahmevermögen des Materials noch nicht ausgeschöpft ist. Die hohe Inhomogenität der Bauxitkugelchen untereinander wird auch durch die Röntgenbeugungsanalyse deutlich. Für Röntgenaufnahmen werden mehrere

Kügelchen zu einem Pulver gemahlen. Da die Kügelchen äußerlich nicht zu unterscheiden sind, lassen sich keine getrennten Analysen für Kügelchen mit hohem und mit niedrigem Siliziumgehalt erstellen. Daher zeigt die Röntgenanalyse die vorhandenen Phasen in der Schüttung. Wahrscheinlich sind in Bauxitkügelchen mit hohem Siliziumgehalt die Hauptalkaliphasen Nephelin und Karnegeit (NaAlSiO_4) und in den Kügelchen mit sehr niedrigem Siliziumgehalt NaAlO_2 .

Da nach Kapitel 7 Natriumaluminat (NaAlO_2) einen zu hohen Natriumpartialdruck aufweist, um eine Gasreinheit von kleiner 1 ppm_{vol} zu realisieren, müssen die Kügelchen mit hohem Siliziumgehalt, die Nephelin bilden, für die starke Absenkung der Natriumkonzentration durch die Bauxit-Schüttung verantwortlich sein. Möglich ist auch ein Zusammenspiel mit anderen Sorptionsmechanismen, wie z.B. der Physisorption.

8.4 HDMS Untersuchungen der Natriumsorption

In den vorhergehenden Kapiteln wurden verschiedene Sorptionsmaterialien auf ihr Sorptionsvermögen hin untersucht. Konnten hinsichtlich des Aufnahmevermögens und der Art der Sorption klare Aussagen getroffen werden, so konnte durch die bisherigen Untersuchungen noch nicht geklärt werden, bis auf welche Alkalikonzentration sich ein Heißgas durch eine Schüttung aus Sorptionsmaterial reinigen lässt. Aus diesem Grund wurde die Durchflussapparatur nach Abbildung 5.22 mit dem HDMS gekoppelt. Auf diese Weise sollte sowohl das maximale Rückhaltevermögen der Schüttung bestimmt werden, als auch eine Aussage über die an der Oberfläche der Sorptionsmaterialien ablaufenden chemischen Reaktionen getroffen werden. In diesem Zusammenhang war der Einfluss verschiedener Gasatmosphären auf das Sorptionsverhalten von besonderem Interesse.

8.4.1 Begleitende Messungen zu den Auslagerungsexperimenten

Durch Kopplung des HDMS mit der Durchflussapparatur konnte die Gaszusammensetzung hinter der Schüttung bestimmt werden. Wie bereits oben beschrieben, wurde für die Übersichtsversuche zur Natriumsorption ein Reaktionsrohr mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet.

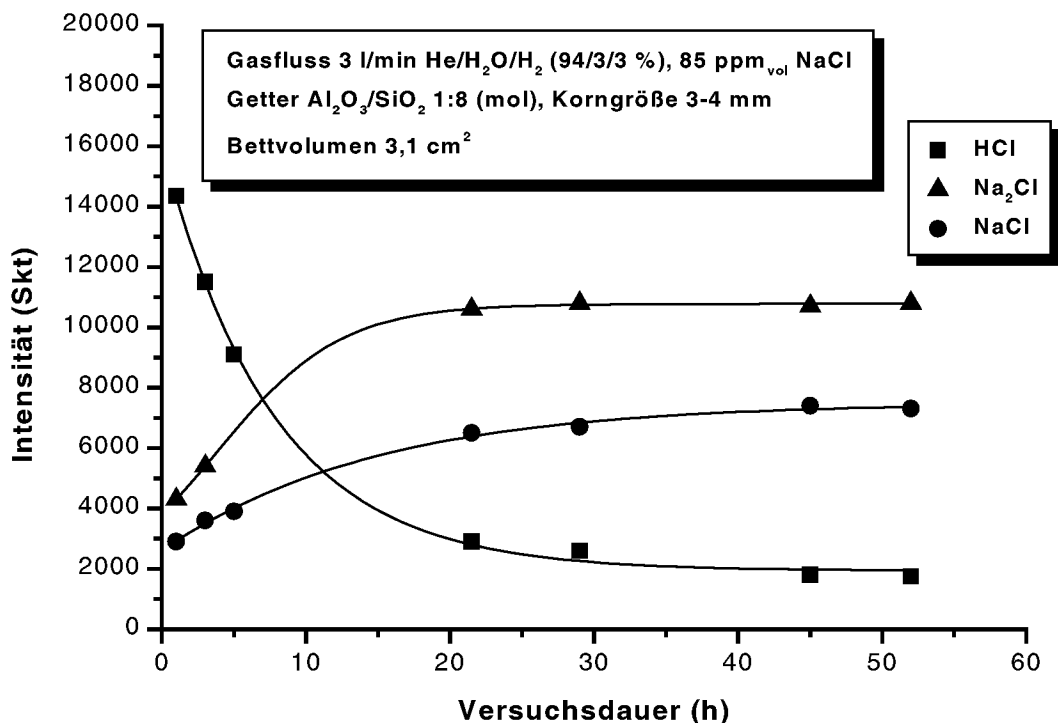


Abb. 8.16: HDMS-Messung der Intensitäten verschiedener Spezies hinter einer Schüttung des Modellmaterials Al₂O₃/SiO₂ 1:8 bei 750°C.

Durch die sich wegen der geringen Länge der Schüttung von nur 12 mm ergebenden geringen Volumina der Sorptionszone ließen sich zeitliche Veränderungen der Gaszusammensetzung sehr leicht bestimmen.

Erste Messungen wurden am Heißgas (3 l/min He/3% H₂/3% H₂O, 85 ppm_{vol} NaCl) hinter einer Schüttung aus Modellsorbens (Al₂O₃/SiO₂ 1:8) bei 750 °C durchgeführt (Abb. 8.16). Dieses Material wurde vor allem deswegen für diesen Versuch ausgewählt, weil es wegen seiner Zusammensetzung auf ausschließliche Einbindung von Alkalien durch chemische Reaktion schließen lässt. Wie man erkennt, fällt die HCl-Konzentration über der Versuchsdauer stark ab, während die Konzentration von NaCl und Na₂Cl ((NaCl)₂-Fragment) rasch ansteigt. Da diese drei Spezies die einzigen Natrium-Spezies sind, die bei diesem Versuch nachgewiesen werden konnten, wird Gleichung 3.1 klar bestätigt. Das im Trägergasstrom vorhandene NaCl wird an der Oberfläche des Sorptionsmaterials aufgespalten. Das Natrium wird in die Matrix des Sorptionsmaterials eingebunden und das frei gewordene Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu HCl.

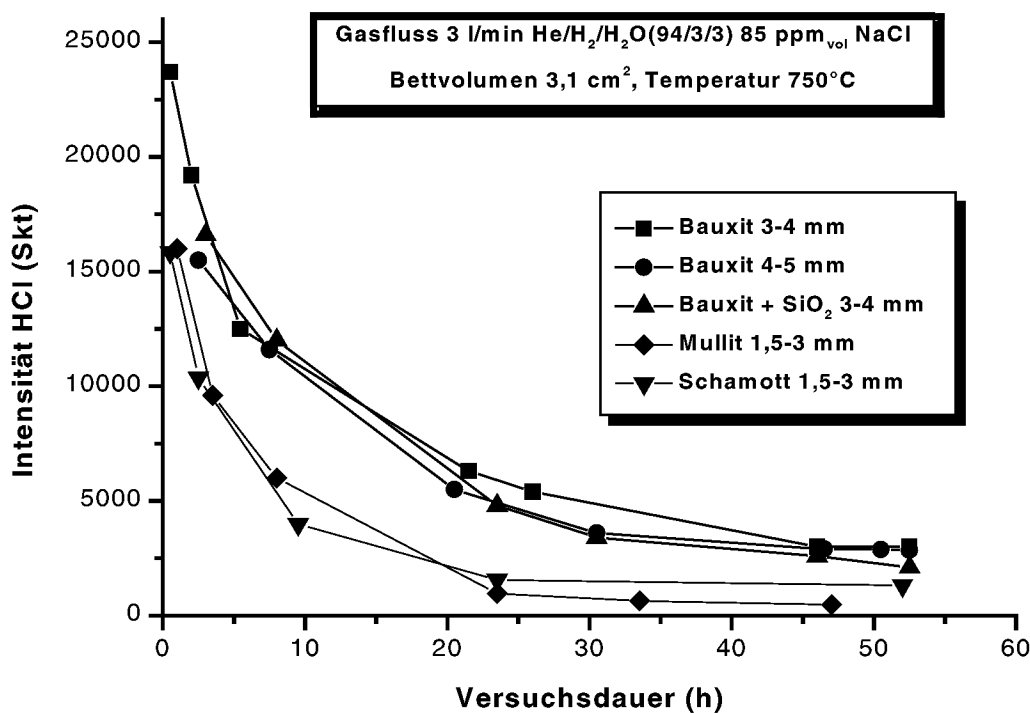


Abb. 8.17: Mit dem HDMS gemessene HCl-Intensitäten im Heißgas hinter der Schüttung aus verschiedenen Sorptionsmaterialien in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Da sich für jedes eingebundene Natriumatom ein HCl-Molekül bildet, kann die Intensität von HCl als Maß für das Sorptionsvermögen betrachtet werden. Wie aus Abbildung 8.16 ersichtlich, ist selbst nach 50 h noch HCl im Gas vorhanden. Daraus kann man schließen, dass zu diesem Zeitpunkt immer noch Na absorbiert wird und die Schüttung noch nicht maximal beladen ist.

Das Vorliegen von Na-Spezies im Heißgas hinter der Schüttung zu Beginn der Messung deutet darauf hin, dass entweder die Länge der Schüttung oder das Sorptionsvermögen des Sorptionsmaterials zu gering ist, um das Gas auf das durch thermodynamische Rechnungen vorhergesagte mögliche Maß zu reinigen.

Oben wurde bereits beschrieben, dass der Partialdruck von HCl hinter der Schüttung als Maß für die Alkaliaufnahme des Materials in der Schüttung gesehen werden kann. Demnach lässt die HCl-Intensität Schlüsse über das Sorptionsvermögen zu, und es lassen sich verschiedene Materialien anhand dieses Kriteriums untereinander vergleichen. Abb. 8.17 zeigt die mit dem HDMS gemessenen HCl-Intensitäten der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Zeit. Wie man klar erkennt, liegen die HCl-Intensitäten im Falle von Bauxit deutlich höher als im Falle von Mullit und Schamott. Demnach ist die Aufnahme von Natrium in diesen beiden Materialien geringer als in Bauxit, ein Befund, der durch die Auslagerungsexperimente (Kap. 8.3) bestätigt wird. Des weiteren erkennt man, dass die Veränderung der Korngröße beim Bauxit sowie der Einsatz von geschlemmtem Bauxit kaum Auswirkungen auf das Sorptionsvermögen hat. Dies wurde ebenfalls in Kap. 8.3.1 durch chemische Analyse bestätigt.

8.4.2 Einfluss von Wasser auf das Sorptionsverhalten

Nach Gleichung 3.1 und den in Kapitel 3.4 beschriebenen Einbindungsmechanismen ist das Vorhandensein von Wasser eine grundlegende Voraussetzung für die Einbindung von Alkalien in Alumosilikate. Dieser Sachverhalt lässt sich mit Hilfe der mit dem HDMS aufgezeichneten Massenspektren gut darstellen. Dazu wurde das Modellsorptionsmaterial mit der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ im Verhältnis 1:8 als Schüttung verwendet. Das Trägergas ($\text{He}/3\% \text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$) wurde mit 85 ppm_{vol} NaCl beladen und nach einigen Stunden Versuchsdauer ein Massenspektrum des gereinigten Heißgases hinter der Schüttung aufgezeichnet. Daraufhin wurde die Wasserzufuhr unterbrochen und ein Massenspektrum des trockenen Heißgases hinter der Schüttung aufgezeichnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 8.18. Während beim Vorhandensein von Wasser sehr große Mengen HCl im Gas vorhanden sind und die Intensitäten der NaCl-Spezies sehr gering sind, kehren sich die Verhältnisse nach dem Abschalten des Wassers um. Abbildung 8.19 zeigt die HCl-Intensitäten des Modellmaterials hinter der Schüttung in Abhängigkeit der Versuchsdauer für trockenes Trägergas und Trägergas mit 3% H_2O . Da die Fläche unter den Kurven ein Maß für die Gesamtalkaliaufnahme während der Versuche ist, wird die geringe Natriumaufnahme bei trockenem Gas deutlich.

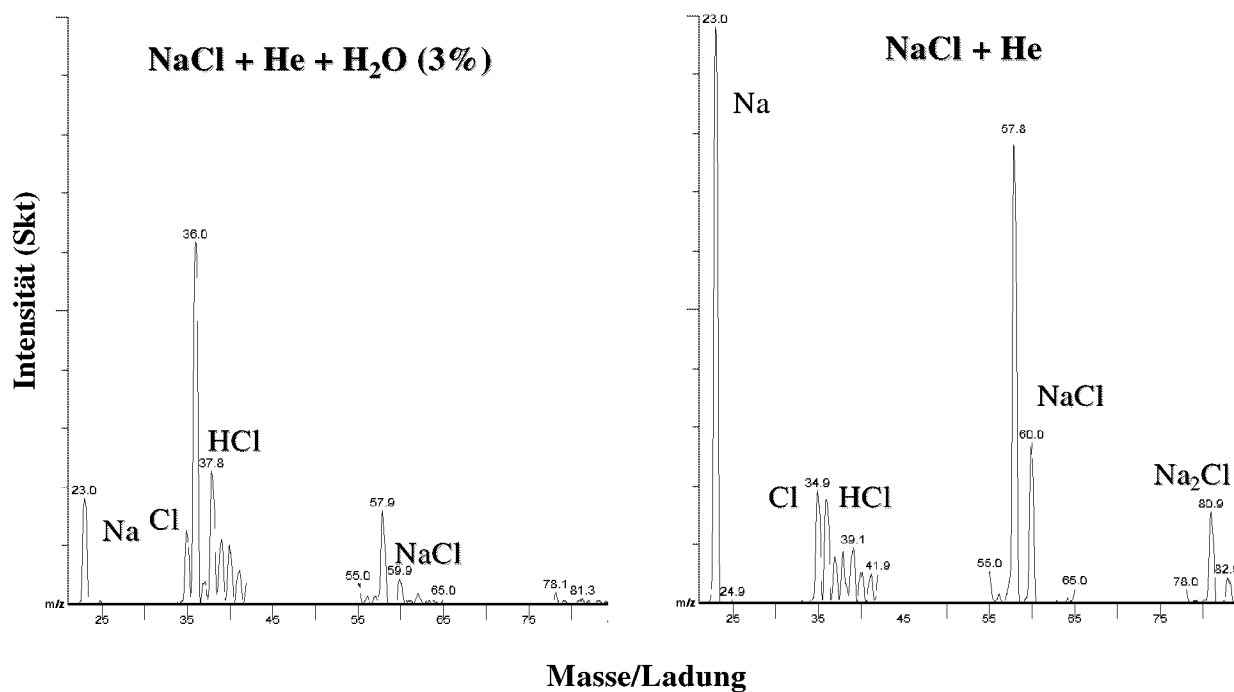


Abb. 8.18: Einfluss von Wasser im Trägergas auf das Massenspektrum

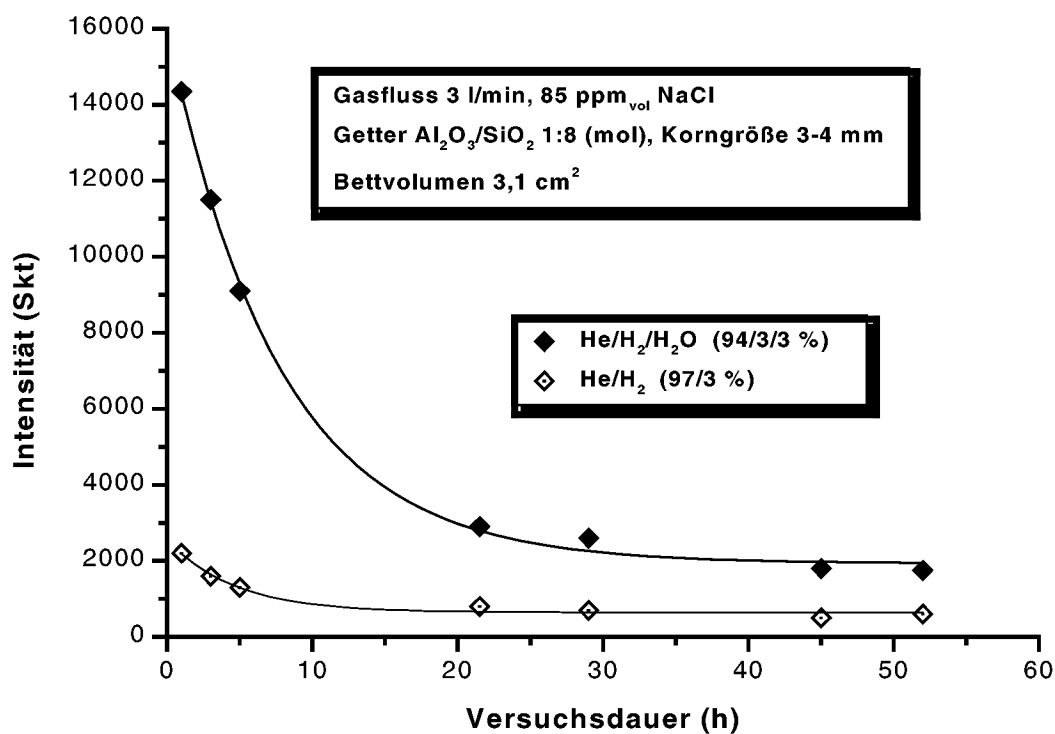


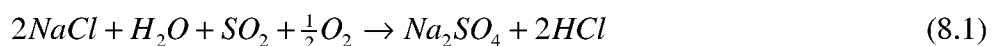
Abb. 8.19: Einfluss von Wasser auf die Bildung von HCl in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Der starke Einfluss des Wassers auf die Sorption wird auch durch die chemischen Analysen belegt (Kap. 8.3.1). Bei trockenem Trägergas sinkt die Natriumaufnahme laut Tab. 8.4 nach 52 h

von 30 mg/g auf 7,7 mg/g. Dass aber dennoch geringe Mengen HCl gebildet werden und somit geringe Mengen Natrium sorbiert werden, ist auf die Restfeuchte des Trägergases zurückzuführen. Auch wenn in dieser Arbeit nicht explizit untersucht, kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss von Wasser auf die Sorption von Kalium ähnlich hoch ist wie der Einfluss auf die Na-Sorption.

8.4.3 Einfluss von SO₂ auf das Sorptionsverhalten

Untersuchungen zum Einfluss von SO₂ im Rauchgas auf das Sorptionsvermögen von Alumosilikaten für Alkalien sind in der Literatur weitreichend beschrieben worden (vgl. Tab 3.2). Die Bildung von Natriumsulfat gemäß Gleichung 8.1 und anschließende Kondensation des Natriumsulfats auf der Oberfläche des Sorptionsmaterials



wurde von Dunderdale und Durie [105] postuliert und in späteren Versuchen von Lee [59,60] bewiesen. Zu beachten ist jedoch, dass Gleichung 8.1 Sauerstoffüberschuss im Trägergas voraussetzt, was auch bei allen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen der Fall war.

Die Heißgasreinigung bei der DWSF der 2. Generation findet jedoch unter stark reduzierender Atmosphäre statt. Aus diesem Grund muss der Einfluss von Schwefel auf das Alkalisorptionsverhalten alumosilikatischer Materialien nun unter reduzierender Atmosphäre untersucht werden.

Dazu wurde wiederum der Aufbau nach Abb. 5.22 benutzt. Es wurde ein Rohrdurchmesser von 25 mm und eine Schüttungslänge von 50 mm verwendet. Als Sorptionsmaterial wurde Bauxit eingesetzt. Zunächst wurde die Anordnung mit einem Gasstrom von 4 l/min He/3% H₂/3% H₂O betrieben und ein Massenspektrum aufgezeichnet (vgl. Abb. 8.20 rechts). Wie erwartet findet man sehr große HCl Intensitäten, Na-Spezies sind praktisch nicht zu sehen.

Im zweiten Versuch wurden dem Gas 1500 ppm_{vol} SO₂ beigemischt, das Ergebnis ist in Abb. 8.20 links zu sehen. Der größte Teil des zugegebenen SO₂ reagiert demnach im Reaktorrohr zu H₂S, was man an der hohen Intensität des zu Masse 34 gehörenden Signals sehen kann. Ein geringer Teil des H₂S überlagert im Massenspektrum das Signal von HCl auf Masse 36. Ebenso lassen sich Fragmente von H₂S auf den Massen 32 (S) und 33 (HS) finden, die durch Elektronenstoß im Ionisator entstehen.

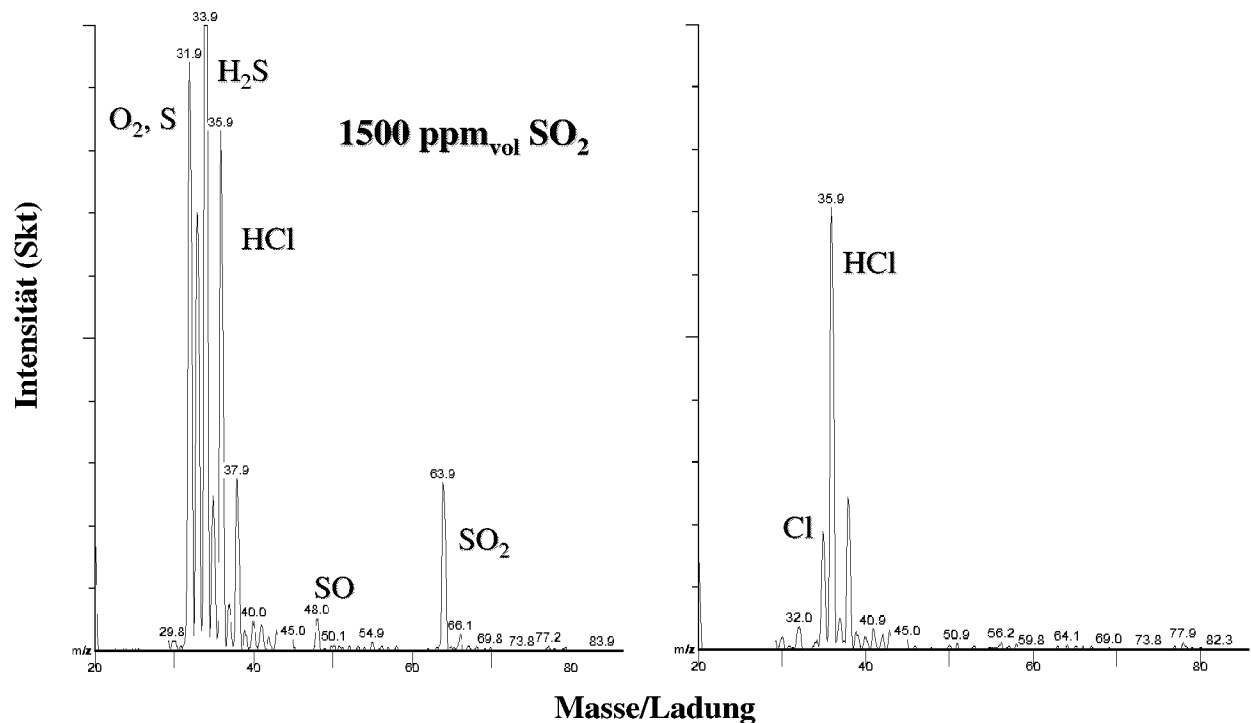


Abb. 8.20: Massenspektrum des Heißgases (He/3% H₂/3% H₂O, 60 ppm_{vol} NaCl) hinter einer Schüttung aus Bauxit mit und ohne Zugabe von 1500 ppm_{vol} SO₂

Das Vorliegen von O₂ auf Masse 32 ist eher unwahrscheinlich, da überschüssiger Sauerstoff, sofern entstanden, sofort mit dem Wasserstoff des Trärgases reagiert.

Weiter sind auf Masse 48 und 50 (SO) und Masse 64 und 66 (SO₂) Schwefeloxide zu sehen. Sie zeigen, dass das SO₂ nicht vollständig in der Schüttung reagiert bzw. die Durchmischung des Trärgases mit dem SO₂ nicht ausreichend ist. Nach thermodynamischen Rechnungen mit FACTSAGE müsste sich das SO₂ unter den hier gewählten Bedingungen nahezu vollständig zu H₂S und H₂O umwandeln. Nach den Rechnungen ist auch die Bildung von Natriumsulfat ausgeschlossen.

Als wichtigstes Ergebnis dieses Versuchs bleibt festzuhalten, dass das Vorhandensein von Schwefel im Rauchgas nach diesen Untersuchungen nicht zu einer Erhöhung des NaCl-Partialdrucks über der Schüttung und damit zur Erhöhung der Na-Konzentration im Heißgas führt.

8.4.4 Ermittlung des maximalen Rückhalts für Natrium

Neben der Bestimmung der maximalen Aufnahmefähigkeit für Natrium und Kalium ist für die Klärung der Einsatzfähigkeit der Sorptionsmaterialien im späteren Kraftwerksbetrieb vor allem die Bestimmung des maximal möglichen Rückhalts für Alkalien von Bedeutung.

Die Versuche zur Bestimmung des maximalen Rückhalts für Natrium wurden ebenfalls mit der Anordnung Reaktionsrohr/HDMS nach Abbildung 5.22 durchgeführt. Zur Vergrößerung des Sorptionsvolumens wurde bei diesen Versuchen ein Rohrdurchmesser von 25 mm gewählt und die Länge der Sorptionsstrecke auf 50 mm erhöht. Damit ergibt sich ein aktives Bettvolumen von $24,54 \text{ cm}^3$. Als Trägergas diente hier ein Gemisch aus 4 l/min $\text{He}/3\% \text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$, welches über eine feste Quelle im Reaktionsrohr mit $65 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{NaCl}$ beladen wurde. Die Quantifizierung des Natriumgehalts des das Bett verlassenden Gases konnte über eine Kalibrierung der Messapparatur nach Kap. 5.3 erreicht werden, da NaCl nach Kap. 5.5 die einzige im Gas vorliegende Natrium Spezies ist.

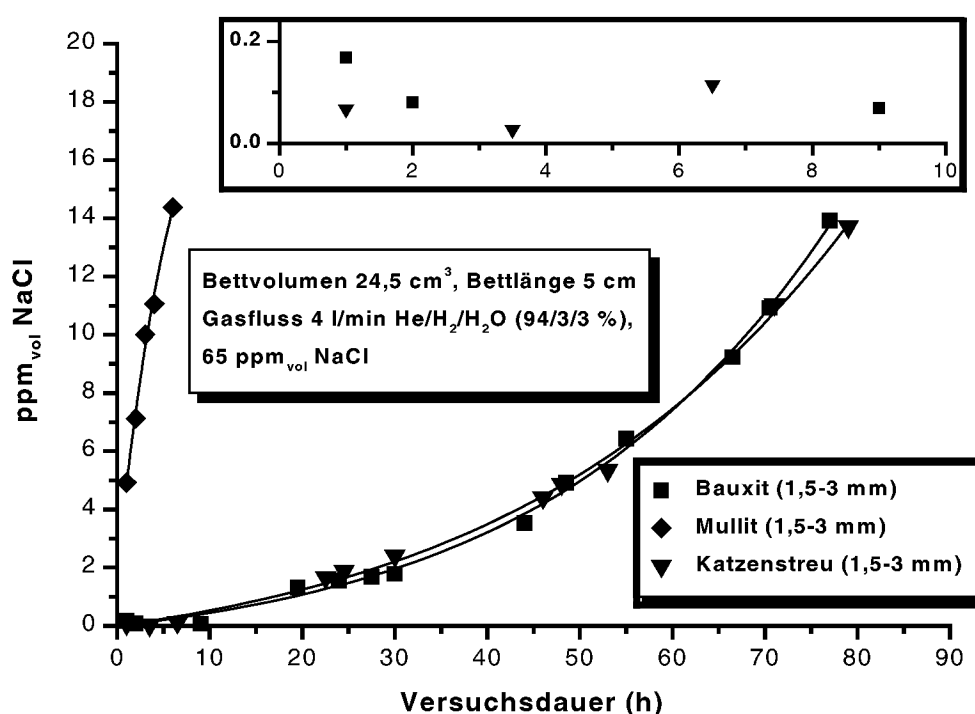


Abb. 8.21: NaCl-Konzentration hinter Schüttungen aus verschiedenen Sorptionsmaterialien in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Da die Quantifizierung aufgrund der benötigten umfangreichen Kalibrierung mit hohem Aufwand verbunden war, wurden nur solche Materialien in die Versuche einbezogen, die sich in den Übersichtsversuchen durch eine hohe Alkaliaufnahme ausgezeichnet hatten, Bauxit und Katzenstreu. Zum Vergleich wurde mit Mullit ein Material hinzugenommen, dessen Aufnahme in den Übersichtsversuchen gering war. Dadurch sollte ein Vergleich ermöglicht werden. Abbildung 8.21 zeigt den Natriumchloridgehalt des Heißgases hinter der Schüttung aus verschiedenen Sorptionsmaterialien in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Wie zu erwarten, steigt die Natriumkonzentration im Falle des Mullits bereits nach wenigen Stunden stark an. Dieses Sorptionsmaterial scheint nicht für eine effiziente Alkali-Heißgasreinigung geeignet. Sowohl bei der Verwendung von Katzenstreu als auch beim Bauxit wurde über die ersten 10 - 15 h eine gleichbleibend niedrige Alkalienkonzentration gemessen. Erst nach dieser Zeit zeigen die Messungen einen langsamen stetigen Anstieg der Alkalikonzentration im Gasstrom. Wie aus Abbildung 8.21 ersichtlich, kann sowohl durch Katzenstreu als auch durch Bauxit die Natrium-Konzentration von 65 ppm_{vol} auf unter 100 ppb_{vol} reduziert werden. Die minimalen Konzentrationen liegen hier für Katzenstreu bei 40 ppb_{vol} NaCl und für Bauxit bei 70 ppb_{vol} NaCl.

8.4.5 Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke auf das Sorptionsverhalten

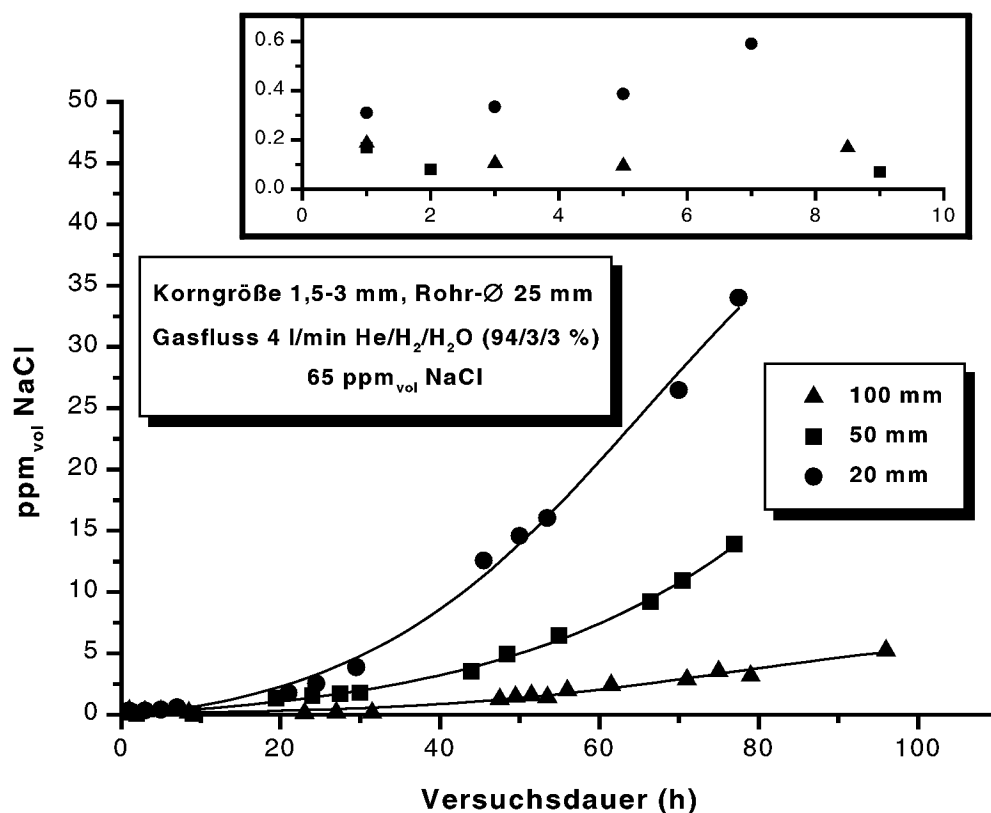


Abb. 8.22: NaCl-Konzentration im Gastrom hinter einer Schüttung aus Bauxit bei verschiedenen Längen der Schüttung

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die maximal erreichbare Gasreinheit in Bezug auf die Alkalien mit der Länge der Sorptionsstrecke zunimmt. Als Grenze ist die Länge zu sehen, bei der die Alumosilikat-Phase im Sorptionsmaterial im Gleichgewicht mit dem Alkalipartialdruck im Gas steht. Eine weitere Verlängerung des Sorptionsbetts ist dann nicht sinnvoll. Im Falle eines zu kurzen Betts reicht die Verweilzeit des Gases in der Sorptionszone

nicht aus, um eine vollständige Reinigung zu gewährleisten. Hier spielt neben der mangelnden Kontaktzeit auch die ungenügende Durchmischung des Gasstroms eine Rolle. Wenn die Schüttung zu kurz gewählt wird, kommen nicht mehr alle im Gas vorhandenen Alkalien auf dem Weg durch die Schüttung in Kontakt mit der Oberfläche des Sorptionsmaterials.

Der Einfluss der Länge der Schüttung auf die NaCl-Konzentration im Gasstrom hinter der Schüttung ist in Abbildung 8.23 gezeigt. Während bei Bettlängen von 50 mm und größer, wie oben gezeigt, NaCl-Konzentrationen von kleiner 100 ppm_{vol} erreicht werden, lässt sich die Natrium-Konzentration bei einer Bettlänge von 20 mm nur auf ca. 300 ppm_{vol} reduzieren. Hier reicht die Länge der Schüttung anscheinend nicht aus, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Gas und Schüttung einstellen kann.

Wie zu erwarten, steigt die Natrium-Konzentration mit kürzer werdender Schüttungslänge mit der Zeit immer schneller an. Während bei einer Schüttungslänge von 20 mm nach 50 h Versuchsdauer bereits 15 ppm_{vol} Natrium im Gasstrom gemessen werden, sind es bei 50 (100) mm nur 5 (2) ppm_{vol}. Es fällt auf, dass bei kurzen Schüttungslängen die Natriumkonzentration hinter der Schüttung überproportional ansteigt.

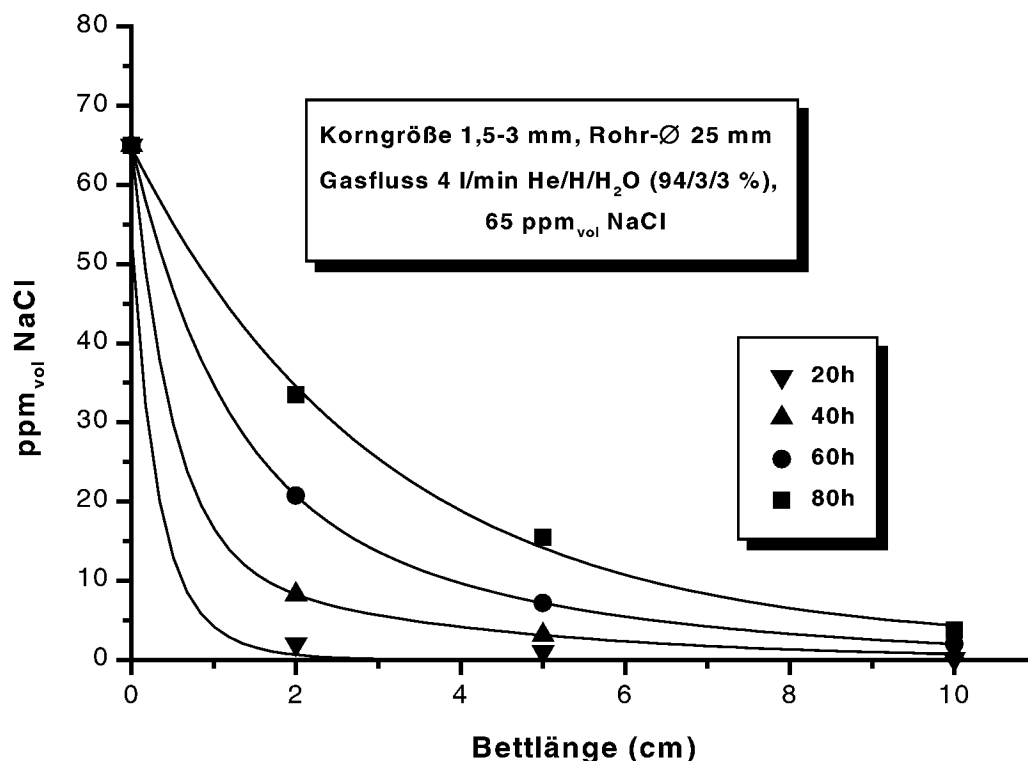


Abb. 8.23: Profil der NaCl-Konzentration des Versuchsgases über der Länge der Schüttung

Zur Klärung dieses Phänomens wurde anhand der in den Versuchen ermittelten Daten ein Profil der NaCl-Konzentration des Gases über dem Sorptionsbett erstellt (Abb. 8.23). Wie man anhand des Profils erkennen kann, findet selbst nach 80 h Versuchsdauer der Großteil der Sorption noch innerhalb der ersten 20 mm der Schüttung statt. Das ist auf die hohen Konzentrationsgradienten zwischen Na-Konzentration in Heißgas und Sorptionsmaterial zu Beginn der Schüttung zurückzuführen. Das flacher werden der Kurven zu langen Versuchszeiten hin deutet an, dass der hintere Teil der Schüttung mehr und mehr an der Reinigung beteiligt wird. Das ist in dem Moment der Fall, in dem das Sorptionsmaterial am Anfang der Schüttung entweder voll beladen ist, oder die Oberfläche mit Natrium angereichert ist, wodurch die Diffusionswege für weiterhin mit dem Gas am Sorptionsmaterial antreffendes Natrium länger werden. Weiter macht Abbildung 8.23 deutlich, dass die Sorption von Natrium in das Material sehr schnell abläuft; denn die Verweilzeit des Gases beträgt in einer 20 mm langen Schüttung bei den hier vorliegenden Gasgeschwindigkeiten nur 0,04 s.

8.5 Auslagerungsexperimente zur Kaliumsorption

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zur Sorption von Natrium ergaben Katzenstreu und Bauxit als die Materialien mit dem höchsten Aufnahmepotential für Natrium. Diese beiden Sorptionsmittel wurden in weiteren Versuchen auf ihre Fähigkeit zur Sorption von Kalium untersucht.

Für diese Versuche wurden die Materialien wiederum als 12 mm lange Schüttung in die Durchflussapparatur (Rohr-Ø 20 mm) nach Kap. 5.22 eingebracht. Als Trägergas wurde wie bei den Versuchen zur Na-Sorption ein Gemisch aus 3 % H₂ und 3 % H₂O in Helium verwendet. Die Beladung mit KCl betrug in diesen Versuchen 80 ppm_{vol}. Die Versuchsdauer betrug 52 h bzw. 192 h. Analog zu den in den vorigen Kapiteln beschriebenen Versuchen wurden die Materialien nach Beendigung der Versuche einer chemischen Analyse, XRD-Analyse, sowie REM- und EDX-Untersuchungen unterzogen.

8.5.1 Chemische Analyse der mit Kalium beladenen Sorptionsmittel

Die Ergebnisse der chemischen Analyse von Katzenstreu und Bauxit nach der Auslagerung in He/3% H₂/3% H₂O und 80 ppm_{vol} KCl sind in Tabelle 8.5 dargestellt.

Tab. 8.5: Chemische Analyse der mit Kalium beladenen Sorptionsmaterialien nach 52 (192) h

Sorptionsmaterial	Korngröße (mm)	Versuchsdauer (h)	Gaszusammensetzung (%)	Na (Mass.-%)	K (Mass.-%)	Cl (Mass.-%)
Bauxit	1,5-3	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	0,055	4,4	0,318
	1,5-3	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	<0.01	6.2	0,425
Katzenstreu	1,5-3	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	<0.01	9.0	0,008
	1,5-3	192	He/H ₂ /H ₂ O (97/3/3)	<0.01	11.0	0,011

Beim Bauxit zeigt sich sowohl nach 52 h als auch nach 192 h ein geringeres Aufnahmevermögen für Kalium als für Natrium. Das Molverhältnis von Chlor zu Kalium liegt mit ca. 1:15 niedriger als der vergleichbare Wert bei den Versuchen zur Natriumsorption. Die in Katzenstreu nachgewiesene Menge Chlor ist dagegen vernachlässigbar. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Kaliums durch das Katzenstreu nach 192 h ist mit 110 mg/g ähnlich hoch wie die aufgenommene Menge an Natrium während der Versuche nach Kap. 8.31. Ein Unterschied zeigt sich jedoch bei kürzerer Versuchszeit. Bei Beibehaltung aller anderen Parameter wird durch KCl in der Gasphase nach 52 h eine wesentlich höhere Beladung des Katzenstreus erreicht (90 mg/g Kalium) als durch NaCl (54 mg/g Natrium). Betrachtet man jedoch die Molmengen der aufgenommenen Alkalien, so ist die Kaliumaufnahme aufgrund des größeren Molekulargewichts

des Kaliums im Vergleich zu Natrium in allen Versuchen geringer als die Natriumaufnahme in den Versuchen zur Sorption von Natrium unter gleichen Versuchsbedingungen.

8.5.2 Optische Erscheinung der Sorptionsmaterialien nach der Sorption von Kalium

Die Aufnahme von Kalium ist bei den hier untersuchten Materialien mit einer Farbänderung verbunden, ähnlich der in Kapitel 8.32 beschriebenen Farbänderung der Sorptionsmittel durch die Einbindung von Natrium. Katzenstreu ändert seine Farbe während des Versuchs von braun



Abb. 8.24: Katzenstreu (links) und Bauxit nach der Sorption von Kalium (52 h)

(vgl. Abb. 8.24) nach dunkelgrau. Bauxit ändert seine Färbung von dunkelrot nach hellgrau. In beiden Fällen liegt die Ursache für die Färbung in der Reduktion von Hämatit (Fe_2O_3) zu Magnetit (Fe_3O_4) und Wüstit (FeO) bzw. zu reinem Fe durch den Wasserstoff in der Atmosphäre.

8.5.3 REM- und Röntgenbeugungsanalyse der mit Kalium beladenen Materialien

Nach der Auslagerung in $\text{He}/3\% \text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ und $80 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{KCl}$ für 192 h wurden Weipa Bauxit und Katzenstreu mittels REM bzw. EDX und Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Bestimmung der Verteilung des sorbierten Kaliums über den Probenquerschnitt und die Ermittlung der Phasenbildung durch den Einbau von Kalium in die Alumosilikat-Matrix der Sorptionsmaterialien. Die Untersuchungsergebnisse für Katzenstreu und Bauxit werden im folgenden getrennt dargestellt.

Katzenstreu

Abbildung 8.25 zeigt eine REM-Aufnahme und das Element-Mapping des Katzenstreus nach der Auslagerung. In der REM-Aufnahme des Querschliffs zeigen sich keine sichtbaren Veränderungen durch die Kaliumaufnahme. Eine Verdichtung des Materials im Randbereich, wie bei der Natriumsorption beobachtet (vgl. Abb. 8.10), ist nicht zu erkennen. Die Porosität des

Materials bleibt erhalten. Das Element-Mapping zeigt eine gleichmäßige Verteilung von Silizium und Aluminium über dem Probenquerschnitt. Die Kaliumkonzentration nimmt zu den Randbereichen des Materials hin zu (Punkt 1).

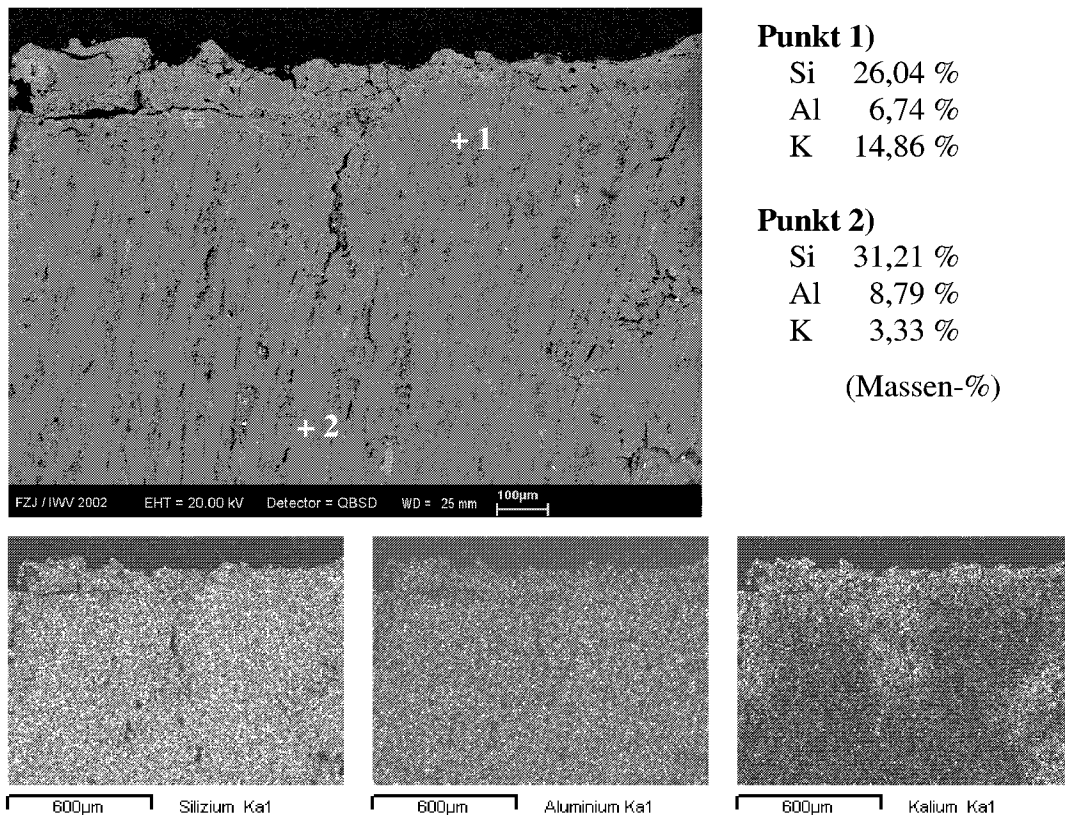


Abb 8.25: REM-Aufnahme und Element-Mapping des Katzenstreu nach der Auslagerung in He/3% H₂O/3% H₂ und 80 ppm_{vol} KCl bei 750 °C für 192 h

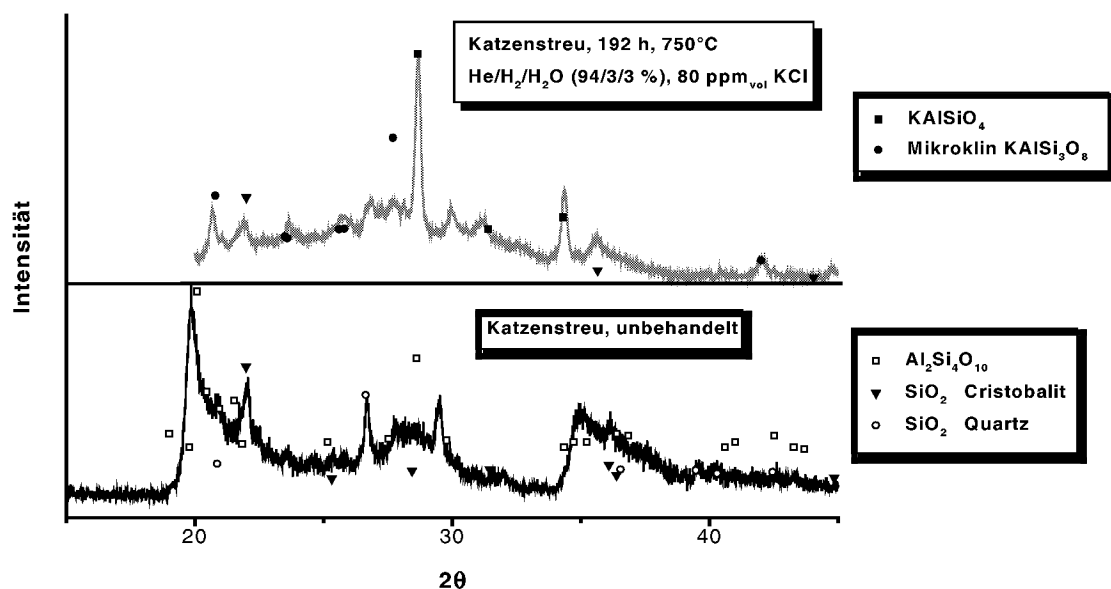


Abb. 8.26: XRD-Diagramm von Katzenstreu nach der Auslagerung in He/3% H₂O/3% H₂ und 80 ppm_{vol} KCl bei 750 °C für 192 h

Der Konzentrationsgradient des Kaliums von der Pelletoberfläche zum Innern des Sorptionsmaterials hin zeigt, dass nach 192 h Auslagerung die maximale Aufnahmekapazität für Kalium noch nicht erreicht ist. Aufschluss über die während der Kaliumsorption im Material gebildeten Phasen liefert die Röntgenbeugungsanalyse des Katzenstreus nach der Auslagerung (vgl. Abb. 8.26).

Neben amorphen Bereichen lassen sich KAlSiO_4 und Mikroklin (KAlSi_3O_8) als Hauptalkaliphasen bestimmen. Da das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 thermodynamisch für die Bildung von Mikroklin nicht groß genug ist, muss es im Material punktuell Bereiche höherer Siliziumkonzentration geben, die die Bildung von Mikroklin begünstigen.

Weipa Bauxit

Abbildung 8.27 zeigt die REM-Aufnahme und ein Element-Mapping des Weipa Bauxits nach der Auslagerung in $\text{He}/3\% \text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ und $80 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{KCl}$ für 192 h.

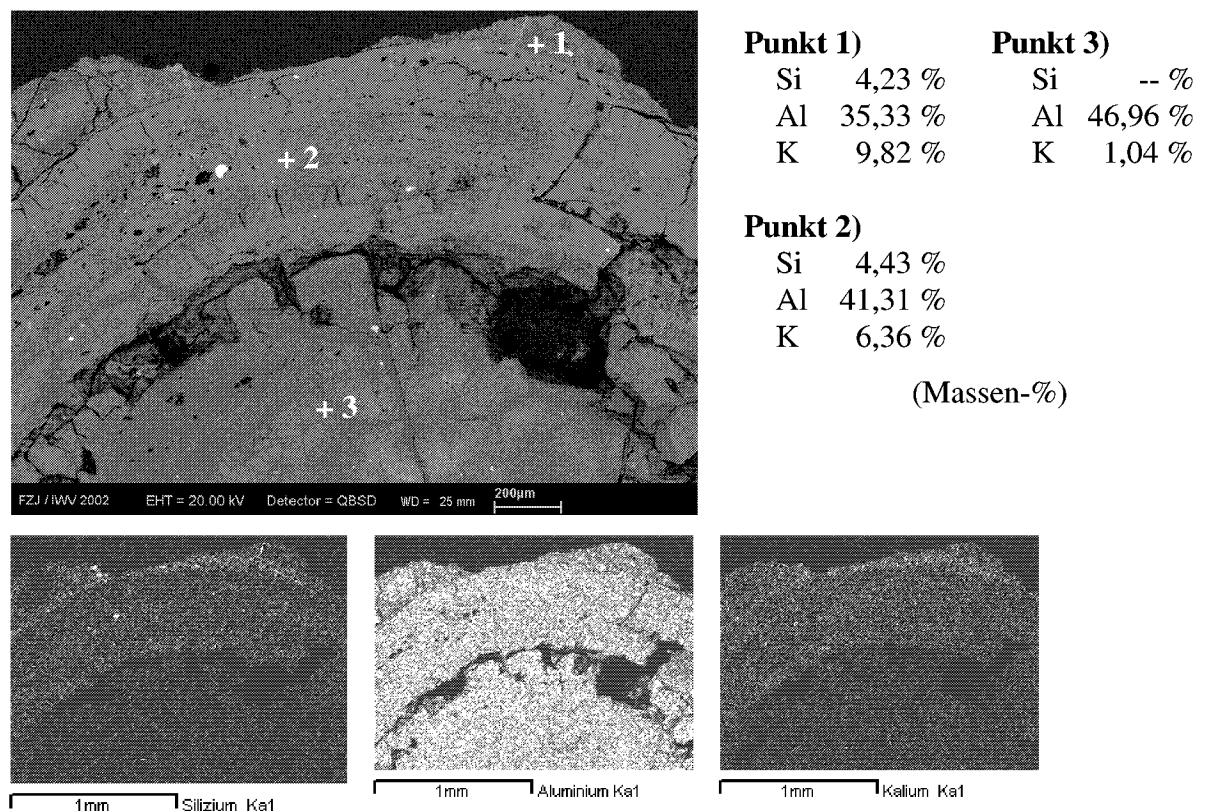


Abb. 8.27: REM-Aufnahme und ein Element-Mapping des Weipa Bauxits nach der Auslagerung in $\text{He}/3\% \text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ und $80 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{KCl}$ bei 750°C für 192 h.

Die Kaliumkonzentration im Material nimmt von der Pelletoberfläche zum Kern hin ab. Dafür gibt es zwei Ursachen. Zum einen kommt es durch die langen Diffusionswege für das Kalium bis zum Kern des Bauxit-Kügelchens zu einem diffusionsbedingten Konzentrationsgradienten über

dem Querschnitt des Bauxit-Kügelchens. Zum anderen zeigt das Element-Mapping, dass die Siliziumkonzentration am Rand des Materials besonders hoch ist und zum Innern hin stufenweise abnimmt. Vergleicht man die Konzentrationen von Kalium und Silizium über dem Querschnitt des Materials, so findet man einen direkten Zusammenhang zwischen Siliziumkonzentration und Kaliumkonzentration. Kalium wird besonders gut an den Stellen im Bauxit eingebunden, an denen die Siliziumkonzentration besonders hoch ist.

Eine abschließende Röntgenbeugungsanalyse des mit Kalium beladenen Bauxits sollte Aufschluss über die Phasenbildung im Material während der Auslagerungsversuche geben. Abbildung 8.28 zeigt das XRD-Diagramm von Weipa Bauxit nach der Auslagerung in He/3% H₂/3% H₂O und 80 ppm_{vol} KCl bei 750 °C für 192 h.

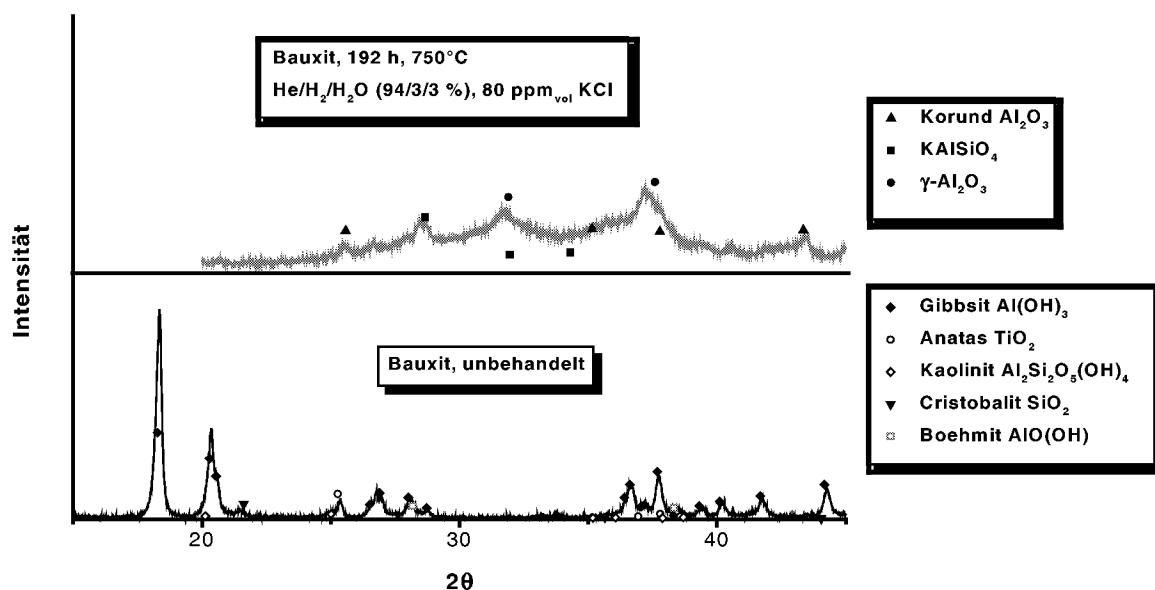


Abb. 8.28: XRD-Diagramm von Weipa Bauxit vor und nach der Auslagerung in He/3% H₂/3% H₂O und 80 ppm_{vol} KCl bei 750 °C für 192 h.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse von mit Natrium beladenem Bauxit kommt es durch die Beladung mit Kalium nur in sehr geringem Maße zu einer Bildung von kristallinen Alkalialumosilikat-Phasen. Lediglich geringe Mengen von kristallinem KAISiO₄ lassen sich durch die Röntgenbeugung identifizieren. Die Auswertung der REM-Aufnahmen unterstützt die Vermutung der Bildung dieser Phase. Daneben ist jedoch, speziell in Bauxitkügelchen mit sehr niedrigem Siliziumgehalt, auch die Bildung von Kaliumaluminaten möglich (vgl. Punkt 3 Abb. 8.28).

8.6 HDMS Untersuchungen der Kaliumsorption

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur maximalen Aufnahmefähigkeit von Bauxit und Katzenstreu für Kalium beschrieben. Analog zu den im Kapitel 8.4 beschriebenen Untersuchungen zur Bestimmung des maximalen Rückhalts für Natrium sollte in weiteren Durchflussversuchen der maximale Rückhalt für Kalium bestimmt werden. Neben der Auswirkung der Länge der Sorptionsstrecke auf die Kaliumkonzentration im Heißgas wurden Freisetzungsversuche an mit Kalium beladenem Bauxit und Katzenstreu durchgeführt, die weiteren Aufschluss über die Sorption des Kaliums mit dem Sorptionsmaterial geben sollten.

Die Versuche zur Ermittlung des maximalen Rückhalts für Kalium wurden mit der Anordnung Reaktionsrohr/HDMS nach Abbildung 5.22 durchgeführt. Der Durchmesser des Reaktionsrohres betrug 25 mm, die Länge der Sorptionsstrecke 50 mm. Als Trägergas diente ein Gemisch aus 4 l/min He/3% H₂/3% H₂O, welches über eine feste Quelle im Reaktionsrohr mit 60 ppm_{vol} KCl beladen wurde. Die Quantifizierung der Kaliumkonzentration im Heißgas hinter der Schüttung erfolgte über eine Kalibrierung der Messapparatur nach Kap. 5.5.2.

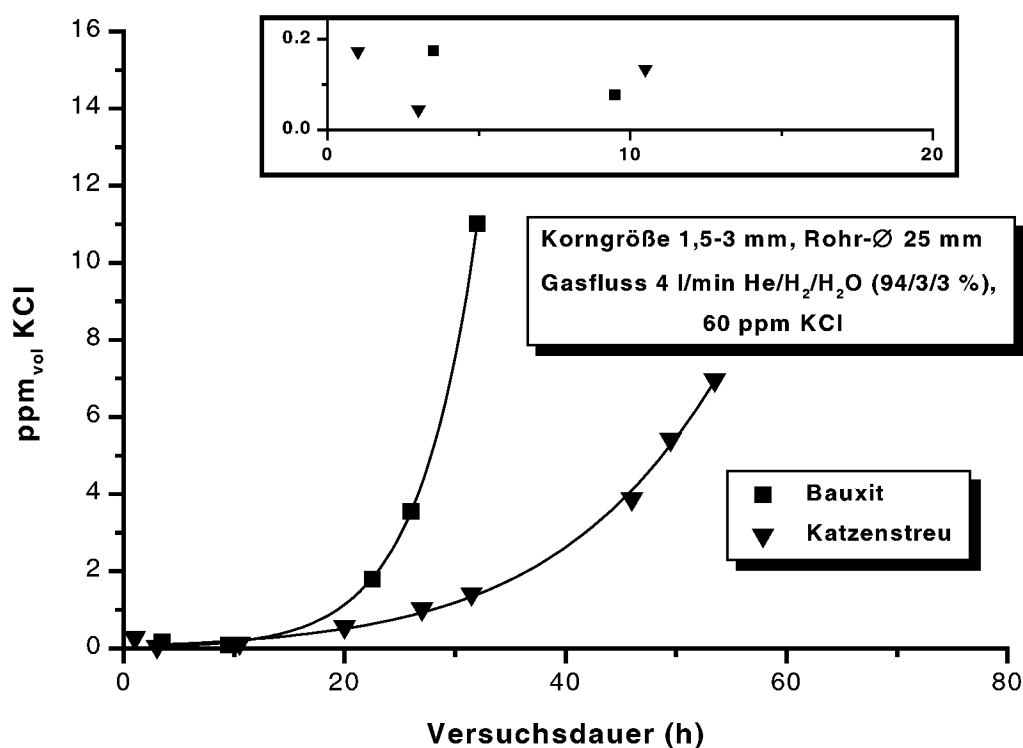


Abb. 8.29: KCl-Konzentration im Heißgasstrom hinter einer Schüttung aus Bauxit oder Katzenstreu in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Abbildung 8.29 zeigt die Kaliumchloridkonzentration im Heißgas hinter Schüttungen aus Bauxit oder Katzenstreu. Während die Kurve für Katzenstreu bis zu einer Versuchsdauer von 30 h sehr flach verläuft, was einen langsamen Anstieg der Kaliumkonzentration im Heißgas hinter der Schüttung aus Katzenstreu bedeutet, steigt die Kaliumkonzentration hinter der Schüttung aus Bauxit bereits nach 20 h Versuchsdauer stark an. Nach 30 h Versuchsdauer beträgt die Kaliumkonzentration hinter der Schüttung aus Bauxit bereits 10 ppm_{vol}, während sie hinter der Schüttung aus Katzenstreu unter 1 ppm_{vol} liegt. Somit sorbiert Katzenstreu Kalium deutlich effektiver als Bauxit. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse der Materialien nach den Auslagerungsversuchen (s. Kap. 8.5.1). Die nach 52 (192) h Auslagerung in den Sorptionsmaterialien nachgewiesene Konzentration an Kalium liegt für Bauxit mit 44 (62) mg/g etwa 50 % niedriger als für Katzenstreu mit 90 (110) mg/g. Wie aus Abb. 8.29 ersichtlich, lässt sich sowohl durch Katzenstreu als auch durch Bauxit die Kaliumkonzentration im Heißgas auf Werte unter 100 ppb_{vol} verringern. Die genauen Werte betragen für Katzenstreu 40 ppb_{vol} KCl und für Bauxit 80 ppb_{vol} KCl.

8.6.1 Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke auf das Kaliumsorptionsvermögen

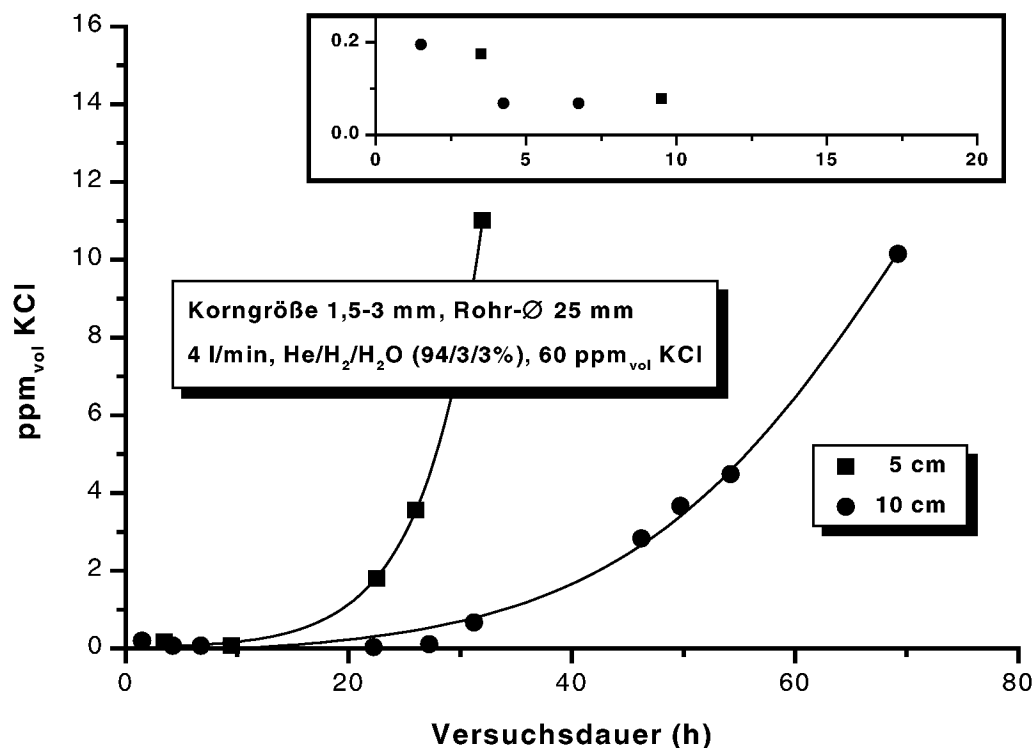


Abb. 8.30: Kaliumkonzentration im Gasstrom hinter einer Schüttung aus Bauxit für verschiedene Längen der Schüttung

Untersuchungen zum Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke auf den Rückhalt von Natrium wurden in Kapitel 8.4.5 beschrieben. In den Versuchen zur Natriumsorption wurde gezeigt, dass eine Verkürzung der Sorptionsstrecke unter 50 mm zu vermindertem Rückhalt führt. Grundsätzlich muss die Verweilzeit des zu reinigenden Gases im Sorptionsbett so lang gewählt werden, dass ausreichend Zeit zur Verfügung steht, damit sich ein Gleichgewicht zwischen Alumosilikat-Phase und Alkalipartialdruck im Gas einstellen kann. Abbildung 8.30 zeigt die Kaliumchloridkonzentration im Heißgas hinter einer Schüttung aus Weipa Bauxit für eine Schüttungslänge von 50 bzw. 100 mm. Durch die Verlängerung der Schüttung wird der Anstieg der Kaliumkonzentration im Heißgas in Abhängigkeit von der Versuchsdauer verkleinert. Die minimal erreichbare Kaliumkonzentration hinter der Schüttung wird durch die Verdopplung der Schüttungslänge nicht wesentlich beeinflusst.

8.6.2 Freisetzung von Kalium aus beladenem Sorptionsmaterial

Für den späteren Einsatz im Kraftwerk ist es von großer Bedeutung zu wissen, wie fest die absorbierten Alkalien in das Sorptionsmittel eingebunden werden. Eine Freisetzung von Alkalien aus dem Sorptionsmaterial, zum Beispiel bei Prozessschwankungen (ΔT , ΔP), ist zu vermeiden.

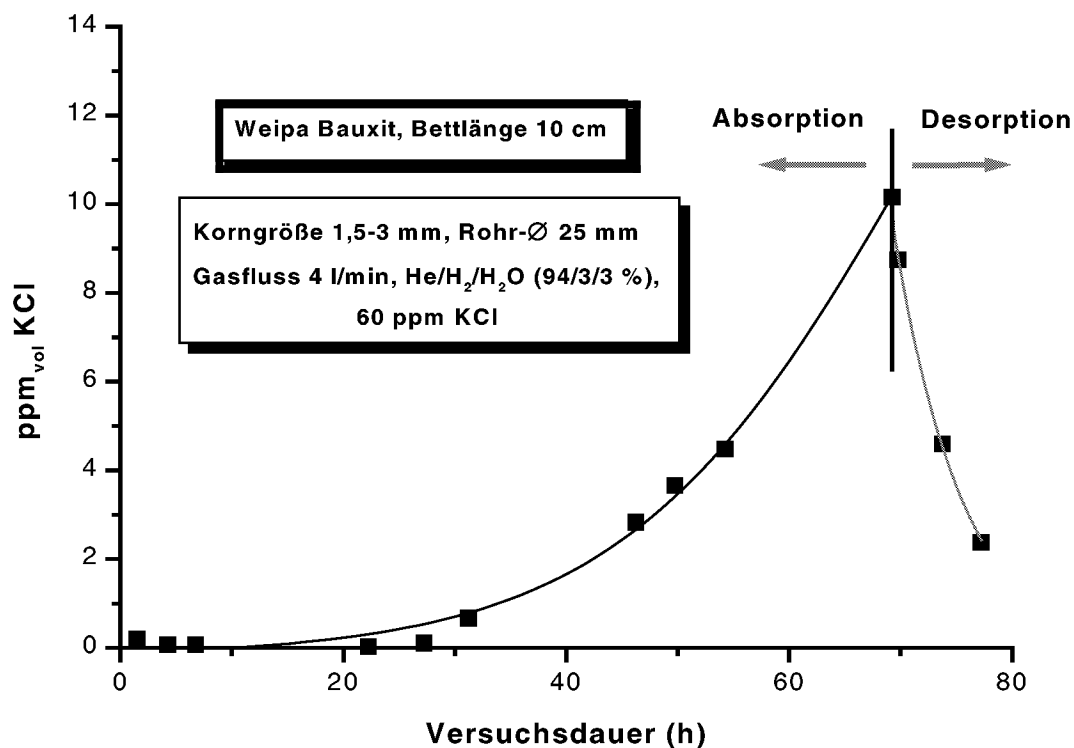


Abb. 8.31: Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die KCl-Konzentration hinter einer Schüttung aus Weipa Bauxit

Aus diesem Grund wurde in den Versuchen zur Sorption von Kalium am Ende der Versuche die KCl-Quelle entfernt, der Gasfluss blieb bestehen. Mit dem HDMS wurde dann die Kaliumkonzentration im Heißgas hinter der Schüttung bestimmt. Auf diese Weise konnte die Freisetzung von KCl aus dem Sorptionsmaterial verfolgt werden. Abbildung 8.31 zeigt den Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die KCl-Konzentration hinter einer Schüttung aus Weipa Bauxit. Wie man erkennt, hat die Entfernung der Quelle nach etwa 68 h Versuchsdauer zunächst kaum Einfluss auf die Kaliumchloridkonzentration im Gasstrom hinter der Schüttung. Danach beginnt ein Abfall der Konzentration mit steigender Versuchsdauer. Da im Trägergas nach Entfernung der Quelle kein Chlor mehr vorhanden ist, muss dieses aus der Schüttung stammen. Da die einzige Möglichkeit für Bauxit, Chlor zu binden, darin besteht, KCl zu sorbieren, stammt die mit dem HDMS gemessene Kaliumchloridkonzentration von dem KCl, das während der Sorption an das Material gebunden wurde. Wie durch die chemischen Analysen nach den Auslagerungsversuchen gezeigt wurde, kann durch Bauxit bis zu einem Massenprozent Chlor aufgenommen werden.

Abbildung 8.32 zeigt den Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die Kaliumchloridkonzentration hinter einer Schüttung aus Katzenstreu. Die Entfernung der Quelle

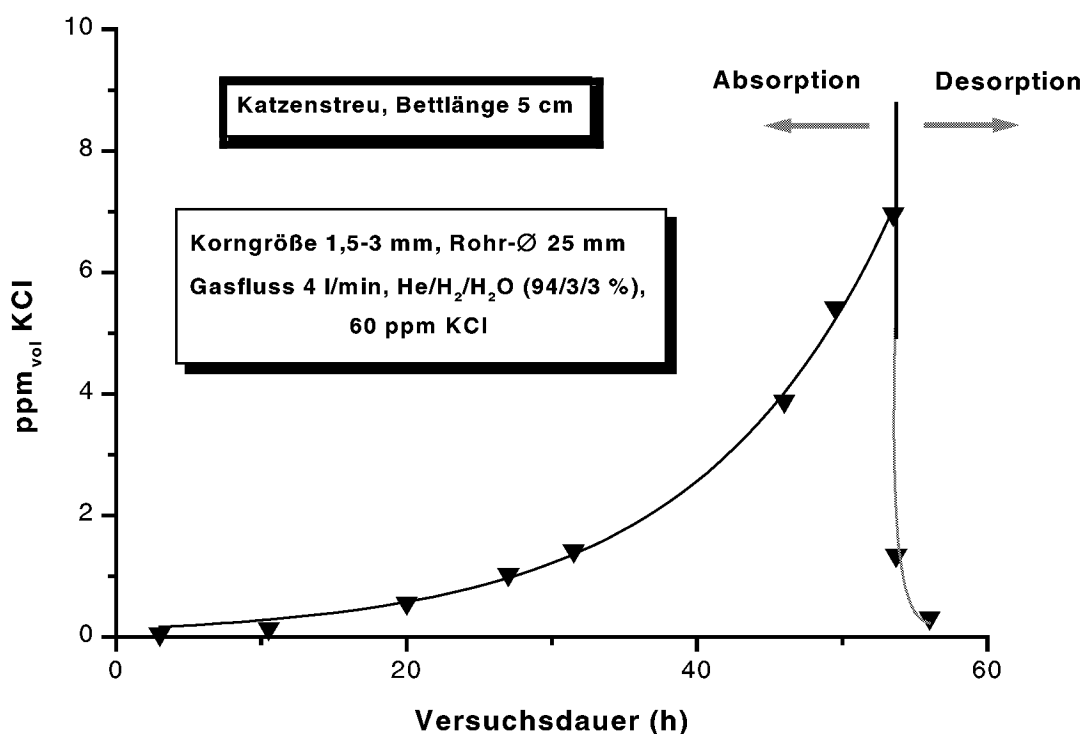


Abb. 8.32: Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die KCl-konzentration hinter einer Schüttung aus Katzenstreu.

macht sich hier durch einen direkten Abfall der Kaliumchloridkonzentration im Heißgas hinter der Schüttung bemerkbar. Da die Chloraufnahme von Katzenstreu mit Werten kleiner 0,01 Massen-% sehr gering ist, steht nach Ausfall der Quelle kein Chlor mehr zur Verfügung, das die Desorption von Kalium aus dem Sorptionsmittel begünstigen könnte.

Möglich wäre bei beiden Materialien auch noch eine Freisetzung von Kalium als Oxid oder Hydroxid. Dagegen sprechen jedoch zwei Gründe. Zum einen wurden während der Messungen bei ausgeschalteter Quelle keine anderen Kaliumspezies neben KCl gefunden, zum anderen wurde bereits durch thermodynamische Rechnungen gezeigt, dass KOH und K_2O unter den Versuchsbedingungen Partialdrücke aufweisen, die um ein bis zwei Größenordnungen unter dem Partialdruck von KCl liegen.

9 Diskussion der Ergebnisse aus den Alkalisorptionsexperimenten

9.1 Diskussion der Ergebnisse aus den Auslagerungsexperimenten

Die Materialien wurden für 52 h bzw. 192 h einem Gasstrom aus He/3% H₂O/3% H₂ und 85 (80) ppm_{vol} NaCl (KCl) ausgesetzt. Nach Abschluss der Versuche wurden die Sorptionsmaterialien einer chemischen Analyse, XRD- sowie REM- und EDX-Analyse unterzogen.

Mullit und Schamott weisen nach den Auslagerungsversuchen in He/3% H₂O/3% H₂ und 85 ppm_{vol} NaCl mit 5 mg/g nach 52 h den geringsten Natriumgehalt aller getesteten Sorptionsmaterialien auf (Tab. 8.4). Die Begründung hierfür liegt in der geringen Porosität des Materials (vgl. Abb. 8.8) aufgrund der hohen Kompaktheit seiner Hauptphase Mullit, die die Diffusion von Na und K in das Innere des Materials erschwert (Kap. 8.3.3).

Silika Gel zeigt mit 30 mg/g nach 52 h eine höhere Natriumaufnahme als Mullit und Schamott. Hier kommt es durch die Chemisorption von Natrium zur Bildung von amorphem Natriumsilikat an der Oberfläche mit Natriumgehalten von bis zu 150 mg/g. Ein Gehalt von nur 5 mg/g im Innern der Silika Kugel zeigt, dass das Natriumsilikat an der Oberfläche hier ebenfalls als Diffusionsbarriere wirkt (vgl. Abb. 8.3). Ein ähnliches Verhalten wie bei Silika Gel wurde bei den Mischungen aus Al₂O₃ und SiO₂ gefunden. Entgegen den Erwartungen kommt es hier nicht zur Bildung einer Phase aus Natriumalumosilikat. Vor allem bei den Mischungen mit hohem SiO₂-Gehalt kommt es an der Oberfläche des Materials zur Bildung einer Glasschicht aus Natriumsilikat mit einer Natriumkonzentration von 180 mg/g, daneben liegen Bereiche aus reinem Al₂O₃ vor (vgl. 8.4). Das fehlende Vorliegen von Alumosilikat-Phasen deutet auf zu geringe Temperaturen bei der Probenvorbereitung hin. Der Abfall der Natriumkonzentration in der Mischung Al₂O₃/SiO₂ 1:8 von 30 mg/g auf unter 8 mg/g bei Ausschluss von Wasser im Trägergas unter sonst gleichen Bedingungen weist auf eine Chemisorption des Natriums durch das Sorptionsmaterial hin (Tab. 8.4, Abb. 8.7).

Katzenstreu weist nach einer Versuchsdauer von 192 h mit einer Gesamtaufnahme von 114 mg/g Natrium bzw. 110 mg/g Kalium die höchste Alkaliaufnahme aller untersuchten Materialien auf (Tab. 8.4). Konzentrationen von etwa 200 mg/g Natrium und 150 mg/g Kalium im Randbereich des Materials zeigen jedoch, dass die Versuchsdauer nicht lang genug war, die maximale Aufnahmekapazität des Materials zu erreichen (vgl. Abb. 8.10). Die im XRD nachgewiesenen Phasen Nephelin und Albit im Falle der Sorption von Natrium stimmen mit den Ergebnissen der thermodynamischen Rechnungen überein und weisen eindeutig eine Chemisorption als

Einbindungsmechanismus aus (vgl. Abb. 8.11 u. 7.1). Im Falle der Sorption von Kalium bildet sich Mikroklin, was ebenfalls durch die Rechnungen bestätigt wird. Die durch Rechnungen gefundene Bildung von KAlSi_2O_6 wurde durch XRD dagegen nicht bestätigt. (vgl. Abb. 8.26 u. 7.2). Das XRD weist dafür geringe Mengen an KAlSiO_4 aus. Die Bestimmung der Phasen ist jedoch bei mit Kalium beladenem Katzenstreu schwierig, da viele der durch die Sorption gebildeten Phasen röntgenamorph sind. Die Alkaliaufnahme wird durch die hohe Porosität des Materials unterstützt. Ebenso positiv wirkt sich die Reduktion des im Katzenstreu vorhandenen Eisenoxids aus. Das Al_2O_3 in der Matrix wirkt stabilisierend auf die Struktur, so dass die Verdichtung des Materials an der Oberfläche durch die Alkaliaufnahme, wie z.B. bei Silika Gel beobachtet, verringert wird. Weiter wurde durch die Sorption von Natrium der Verlust des im Ausgangsmaterial enthaltenen Kaliums über der Versuchsdauer festgestellt (vgl. Tab. 8.4 u. 8.5). Umgekehrt verhielt es sich bei der Auslagerung in KCl-haltiger Atmosphäre. Hier war der Verlust des im Ausgangsmaterial vorhandenen Natriums zu beobachten. Durch hohe Alkalikonzentrationen in der Gasphase werden demnach die im Katzenstreu enthaltenen Alkaliatome substituiert.

Über den Sorptionsmechanismus der Einbindung von Alkalien in Bauxit herrscht in der Literatur weitgehend Uneinigkeit (vgl. Kap. 3). Wurde in frühen Untersuchungen die Einbindung als reine Physisorption erklärt, so wurde von diesem Ergebnis in späteren Versuchen wieder Abstand genommen. Eine Erklärung für die Schwierigkeiten bei der Aufklärung des Sorptionsmechanismus für dieses Material wurde in dieser Arbeit in der Inhomogenität der Zusammensetzung der einzelnen Bauxit-Kügelchen untereinander gefunden. So wurde in Bauxit-Kügelchen mit vergleichsweise hohem Siliziumdioxidanteil an der Gesamtzusammensetzung die Sorption von Natrium vor allem in Bereichen hoher Siliziumkonzentrationen nachgewiesen (vgl. Abb. 8.12). Die Röntgenbeugungsaufnahme identifizierte in diesem Fall Natriumsilikat und Nephelin bzw. Karneit als Hauptalkaliphasen (vgl. Abb. 8.15). Hier handelt es sich also um eine Chemisorption. In Bauxit-Kügelchen mit einem SiO_2 -gehalt kleiner 2 Massen-% wurde die Bildung von Natriumaluminat (NaAlO_2) beobachtet (vgl. Abb. 8.14). Die hohe Chlorkonzentration im Bauxit von bis zu 1 Massen-% nach der Auslagerung deutet zudem auf eine Physisorption als weiteren Mechanismus für die Alkalieinbindung in Bauxit hin. Der Natriumgehalt der für 192 h in $\text{He}/3\% \text{H}_2\text{O}/3\% \text{H}_2$ und 85 ppm_{vol} NaCl ausgelagerten Proben beträgt 77 mg/g (vgl. Tab. 8.4). Die Hauptalkaliphasen bei der Auslagerung im selben Gas, jedoch mit 80 ppm_{vol} KCl und für 192 h, ist KAlSiO_4 (vgl. Abb. 8.28). Der Kaliumgehalt dieser Proben liegt bei 60 mg/g (Tab. 8.5).

9.2 Diskussion der Ergebnisse aus den HDMS Untersuchungen

9.2.1 Alkalieinbindung in das Sorptionsmaterial

Durch Kopplung des HDMS mit dem Durchflussreaktor (vgl. Abb. 5.22) konnten verschiedene Aspekte des Alkalisorptionsverhaltens der verwendeten Sorptionsmaterialien untersucht werden. Die mit dem HDMS gemessene hohe HCl-Konzentration im Heißgas hinter einer Schüttung aus Al_2O_3 und SiO_2 im Verhältnis 1:8 unter Verwendung von $\text{He}/3\% \text{H}_2\text{O}/3\% \text{H}_2$ und $85 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ NaCl als Trägergas deutet auf eine chemische Reaktion der Alkalien mit dem Sorptionsmaterial hin (vgl. Abb. 8.16). Natrium wird dabei in das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Netzwerk des Sorptionsmaterials eingebunden, das dabei entstehende frei Chlor verbindet sich mit dem durch Substitution durch Na freigewordenen Wasserstoff (vgl. Kap 3.4). Das Abschalten des H_2O führte zu einem starken Absinken der HCl-Konzentration hinter der Schüttung bei gleichzeitigem Anstieg der NaCl-Konzentration (vgl. Abb. 8.18). Bei Ersatz des NaCl im Trägergas durch eine entsprechende Menge KCl wurde ein analoges Verhalten beobachtet. Somit wurde die Notwendigkeit von Wasser für die Chemisorption bewiesen.

Die Zugabe von $1500 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ SO_2 hat keinen Einfluss auf die Sorption. Der größte Teil des SO_2 reagiert mit dem Wasserstoff im Trägergas zu H_2S . Die H_2 -Konzentration im Heißgas in den Experimenten war zu hoch, als dass das H_2S eine Wirkung auf die Bildung von HCl und damit eine Verminderung der Sorptionsleistung zur Folge haben könnte (vgl. Abb. 8.20).

In weiteren Experimenten wurde der maximale Alkalirückhalt von Mullit, Katzenstreu und Bauxit ermittelt (vgl. Kap 8.4.4). Mullit zeigt in diesen Versuchen den weitaus schlechtesten Rückhalt und wurde deswegen nicht weiter untersucht. Mit Katzenstreu kann durch eine Schüttung von 50 mm Länge die NaCl-Konzentration im Heißgas von $65 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ auf $40 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ gesenkt werden (vgl. Abb. 8.21). Dieser Wert liegt nahe an dem durch thermodynamische Rechnungen mit FactSage 5.0 ermittelten Wert von $46 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ (s. Kap. 7). Bauxit erreicht mit einer NaCl-Konzentration von $70 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ einen ähnlich niedrigen Wert (vgl. Abb. 8.21). Katzenstreu und Bauxit weisen ein ebenso hohes Rückhaltevermögen für KCl wie für NaCl auf. Die gemessenen Konzentrationen hinter der Schüttung liegen hier für Katzenstreu bei $40 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ und für Bauxit bei $80 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ (vgl. Abb. 8.29). Die gemessenen Werte der KCl-Konzentration liegen wieder sehr nahe am berechneten Wert von $44 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ (vgl. Kap. 7).

Ein großer Unterschied zeigt sich bei der Betrachtung der NaCl- und KCl-Konzentrationen hinter den Schüttungen in Abhängigkeit von der Zeit. Sowohl die Kurve für Bauxit als auch für Katzenstreu weist in den Versuchen mit KCl zu Beginn der Versuche einen geringeren Anstieg

über der Zeit auf als in den Versuchen mit NaCl (vgl. Abb. 8.21 u. 8.29). Mit zunehmender Versuchsdauer lässt sich dann aber für beide Materialien ein steilerer Anstieg der Kurve in den Versuchen mit KCl als in den Versuchen mit NaCl beobachten. Die Begründung dafür liegt zumindest im Falle des Katzenstreu wahrscheinlich in den durch die Sorption gebildeten Phasen. Das XRD für Katzenstreu nach den Experimenten mit NaCl weist Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Nephelin (NaAlSiO_4) als Hauptalkaliphasen aus (vgl. Abb. 8.26). Nach den Experimenten mit KCl wurden hauptsächlich Mikroklin (KAlSi_3O_8) und KAlSiO_4 gefunden. Ein Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen dieser Phasen erklärt den Unterschied im Kurvenverlauf. Während die Gleichgewichtskonzentrationen von NaCl und KCl über den stabilsten Phasen KAlSi_3O_8 und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ gleich hoch sind, ist die Gleichgewichtskonzentration von KCl über KAlSiO_4 um den Faktor 30 höher als die Gleichgewichtskonzentration von NaCl über NaAlSiO_4 (vgl. Tab. 7.1). Somit steigt die KCl-Konzentration steiler an als die NaCl-Konzentration, wenn die Bildung von KAlSiO_4 bzw. NaAlSiO_4 beginnt. Dass die KCl-Konzentration dennoch verhältnismäßig lang auf so niedrigem Niveau bleibt, ist wahrscheinlich mit der Bildung von KAlSi_2O_6 zu begründen. Obwohl diese Phase durch XRD nicht gefunden wurde, ist deren Bildung dennoch nicht ausgeschlossen, da Katzenstreu nach den KCl-Versuchen große amorphe Bereiche aufwies. Für Bauxit können bzgl. des Konzentrationsverlaufs ähnliche Überlegungen angestellt werden. Der Vergleich mit den Phasendiagrammen allein führt jedoch hier nicht zum Ziel, da in den thermodynamischen Rechnungen eine eventuelle Physisorption nicht erfasst wird. Dennoch wird auch hier als Begründung für den unterschiedlichen Kurvenverlauf in den Abbildungen 8.21 und 8.29 die Abweichung der Gleichgewichtskonzentrationen über den Phasen NaAlSiO_4 und KAlSiO_4 unterstellt.

Die Verlängerung der Sorptionsstrecke von 50 auf 100 mm führt zu keiner Änderung der NaCl- und KCl-Konzentrationen im Heißgas (vgl. Abb. 8.22 und 8.30). Bei der Verkürzung der Sorptionsstrecke auf 20 mm wurde ein Anstieg der Alkalikonzentrationen bereits zu Versuchsbeginn beobachtet. Eine Länge der Sorptionsstrecke < 50 mm ist unter den hier gewählten Versuchsbedingungen offensichtlich zu kurz, als dass sich die Gleichgewichtskonzentration im Gas einstellen könnte.

Der Verlauf der gemessenen Werte der NaCl-Sorption von Bauxit (vgl. Abb. 8.23) in Abhängigkeit der Sorptionsstrecke macht deutlich, dass bei einer Versuchsdauer von 20 h etwa 95 % des NaCl im ersten cm der Schüttung zurückgehalten werden. Weitere 4 % werden auf dem zweiten cm der Schüttung zurückgehalten. Aus diesen Werten lässt sich die schnelle Kinetik der Einbindung ableiten.

9.2.2 Alkalifreisetzung aus beladenem Sorptionsmaterial

Eine wichtige Eigenschaft von Sorptionsmaterialien ist die irreversible Einbindung der Alkalien. Einmal eingebundene Alkalien sollten möglichst nicht mehr an den Gasstrom abgegeben werden. Zur Überprüfung der Irreversibilität der Einbindung wurden Schüttungen aus Bauxit und Katzenstreu im Durchflussreaktor in einer Gasatmosphäre aus He/3 % H₂O/3 % H₂ und 60 ppm_{vol} KCl mit Kalium beladen und anschließend die KCl-Quelle aus dem Gasstrom entfernt. Beim Katzenstreu fiel die mit dem HDMS gemessene KCl-Konzentration hinter der Schüttung sofort nach dem Entfernen der Quelle stark ab (vgl. Abb. 8.32). In Katzenstreu wird beinahe das gesamte aufgenommene Kalium chemisch sorbiert. Eine Einbindung in Form von Chloriden wird nicht beobachtet. Die Chemische Analyse des Katzenstreus nach den Experimenten belegt dies (vgl. Tab. 8.4). Demnach kann die Freisetzung von Kalium aus beladenem Katzenstreu nur in Form von Hydroxiden erfolgen. Messbare Konzentrationen von KOH wurden im Heißgas jedoch nicht nachgewiesen und auch rechnerisch liegt der Gleichgewichtspartialdruck von KOH zwei Größenordnungen unter dem Partialdruck von KCl. Demnach erfolgt die Einbindung von Alkalien in Katzenstreu irreversibel. Im Bauxit erfolgt die Alkaliaufnahme sowohl durch Chemisorption als auch, in geringem Maße, durch Physisorption. Chlorgehalte des Bauxits von bis zu 1 Massen-% nach den Auslagerungsexperimenten bestätigen dies (vgl. Tab. 8.4). Wurde bei den Durchflussversuchen mit beladenem Bauxit die KCl-Quelle entfernt, so fiel hier die mit dem HDMS gemessene KCl-Konzentration im Heißgas hinter der Schüttung nur langsam ab (vgl. Abb. 8.31). Der Bauxit desorbiert demnach die in Form von Chloriden gebundenen Alkalien wieder, sobald der Partialdruck der Alkalichloride im Trägergas geringer wird als der Gleichgewichtspartialdruck. Die Einbindung von Alkalien in Bauxit ist, wie die Messungen belegen, zumindest zum Teil reversibel.

10 Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz

10.1 Abschätzung der erzielbaren Alkalikonzentration im Rauchgas

In Kapitel 7.2 wurde die Brenngaszusammensetzung für eine Teilverbrennung ($\lambda = 0,6$) einer Lausitzer und einer Hambacher Braunkohle im Temperaturbereich zwischen 700 und 900 °C bei 10 bar Druck bestimmt. Im folgenden wird die Alkalikonzentration im Rauchgas hinter der Nachbrennkammer ermittelt. Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Berechnung dient das Reaktormodell in Abbildung 10.1. Für die Berechnungen wurde die Brennkammertemperatur und die Temperatur der Alkalireinigungsstufe von 750 °C bei 10 bar Druck angenommen. Aus den Analysen der Lausitzer und der Hambacher Kohle (vgl. Anhang) wurde mit Hilfe der Fact-Datenbank die Brenngaszusammensetzung für $\lambda = 0,6$ berechnet. Um den Einfluss der Alkalireinigung auf die Gaszusammensetzung zu erfassen, wurde die Gesamtalkalikonzentration des Brenngases hinter der Alkalireinigungsstufe anhand der durch die Messungen gefunden Ergebnisse auf 40 ppb_{vol} festgelegt. Dieser Wert war in den Experimenten durch die Verwendung von Katzenstreu als Sorptionsmaterial erzielt worden.

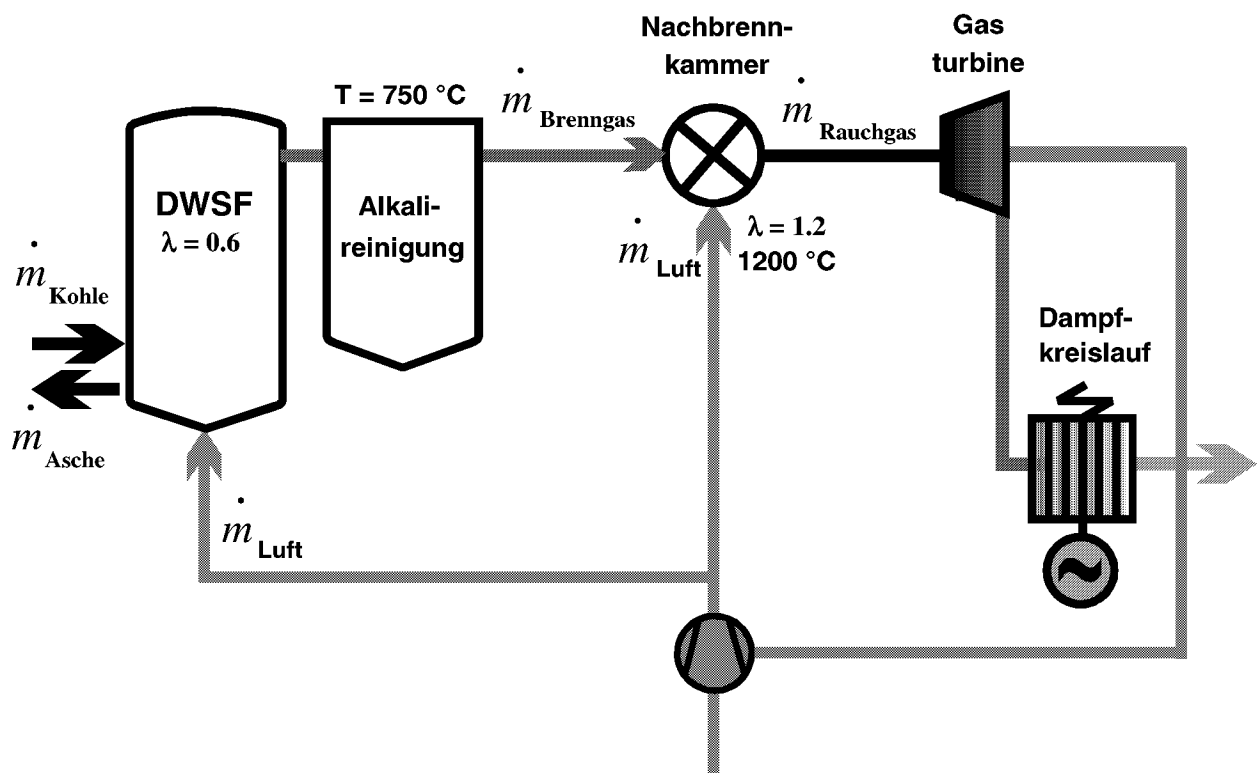


Abb. 10.1: Reaktormodell für die Berechnung der Rauchgaszusammensetzung

Da die Experimente für Katzenstreu ein ebenso gutes Aufnahmevermögen für Natrium wie für Kalium auswiesen, wurde die Gesamtalkalimenge zu gleichen Teilen auf NaCl und KCl verteilt.

Der so erhaltenen Brenngaszusammensetzung wurde anschließend so viel Luft hinzugefügt, bis sich $\lambda = 1,2$ einstellte. Die Temperatur der Nachbrennkammer wurde zu 1200 °C angenommen. Tabelle 10.1 zeigt die mit dem Programm FactSage 5.0 berechnete Zusammensetzung des Heißgases vor und nach der Nachbrennkammer.

Tabelle 10.1: Berechnete Zusammensetzung des Heißgases vor und nach der Nachbrennkammer
(*: Gesamtalkalikonzentration auf 40 ppb_{vol} festgelegt)

	Lausitzkohle (WBK 1778)		HKN Kohle Hambach Ha62	
P = 10 bar				
Element	750 °C, λ=0,6	1200 °C, λ=1,2	750 °C, λ=0,6	1200 °C, λ=1,2
N ₂ (Vol-%)	61,67	73,6	62,0	73,9
CO ₂	12,13	13,8	12,18	14,18
CO	10,94	-	11,68	-
O ₂	-	3,22	-	3,17
H ₂ O	6,83	9,1	6,11	8,57
H ₂	8,16	-	7,77	-
SO ₂	-	0,023	-	0,017
CH ₄	0,18	-	0,18	-
NO	-	0,049	-	0,043
H ₂ S	0,04	-	0,035	-
HCl	0,022	0,0013	0,004	0,0023
NaCl	0,000002*	0,00000117	0,000002*	0,00000109
KCl	0,000002*	0,00000117	0,000002*	0,00000107
spez. Vol. (l/Kg _{Kohle})	1602	3863	1628	3981

Bei der Nachverbrennung des Brenngases in der Nachbrennkammer bei 1200 °C und 10 bar Druck wird die Alkalikonzentration aufgrund der Verdünnung des Brenngases durch den Übergang von $\lambda = 0,6$ zu $\lambda = 1,2$ gemindert. Eine eventuelle Alkalibeladung der Frischluft wurde bei den Rechnungen nicht berücksichtigt. Wie aus Tabelle 10.1 folgt, lässt sich die Alkalikonzentration im Rauchgas einer DWSF-Anlage der 2. Generation durch Einsatz von Katzenstreu als Sorptionsmaterial auf Werte < 25 ppb_{vol} senken.

10.2 Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs

Mit Hilfe der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse wurde der Sorptionsmittelbedarf für ein DWSF-Kraftwerk der 2. Generation mit 500 MW elektrischer Leistung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

Tabelle 10.2: Ergebnisse der Berechnung des Sorptionsmittelbedarfs für ein DWSF-Kraftwerk der 2. Generation mit 500 MW elektrischer Leistung und $\eta = 0,5$

	Lausitzkohle (WBK 1778)		HKN Kohle Hambach Ha62	
	10 bar, λ = 0,6, η = 0,5			
Heizwert (wf) der Kohle (KJ/kg)	22500		21900	
Kraftwerksleistung	500 MW _{el}			
$\dot{m}_{Kohle, trocken}$ (Kg/s)	44,44		45,66	
\dot{m}_{Kohle} (Kg/s)	52,08 (17,21% H ₂ O)		53,52 (15 % H ₂ O)	
Temperatur	700 °C	800 °C	700 °C	800 °C
spez. Volumen v' (m ³ /Kg _{Kohle})	1,511	1,686	1,526	1,703
Brenngasvolumenstrom $\dot{V}_{Brenngas}$ (m ³ /s)	78,69	87,8	81,68	91,14
NaCl-Konz. im Brenngas (mg/m ³)	39	113	39	473,7
KCl-Konz. im Brenngas (mg/m ³)	29,8	85,7	114,8	297,66
Gesamtmenge Na + K im Brenngas (mg/m ³)	31,19	89,96	75,96	344,6
Alkalimassensstrom \dot{m}_{Na+K} (g/s)	2,454	7,898	6,204	31,406
\dot{m}_{Na+K} (kg/h)	8,834	28,432	22,33	113,06
Verbrauch Sorptionsmittel (kg/h) bei 9 % Beladung	98,15	315,9	248,11	1256,2
Benötigtes Bettvolumen (m ³) für 50 h Verweilzeit	4,907	15,8	12,4	62,8

Die Rechnungen wurden für eine alkaliarme Lausitzer und eine alkalireiche Hambacher Braunkohle für Temperaturen von 700 und 800 °C durchgeführt. Der Wassergehalt wurde für die Lausitzer Kohle zu 17,21 % und für die Hambacher Kohle zu 15 % angenommen. Als Maximalbeladung für das Sorptionsmaterial wurden 9 % angenommen, je nach Verweilzeit sind jedoch auch Beladungen bis zu 15 % möglich. Für die Bestimmung des benötigten Bettvolumens wurde angenommen, dass das Sorptionsmittel im Gegenstrom zum Brenngas geführt wird. Die benötigte Verweilzeit des Sorptionsmaterials im Brenngaskanal des Kraftwerks wurde direkt aus den Ergebnissen der Sorptionsversuche (vgl. Kap. 8) abgeleitet.

Wie Tabelle 10.2 zeigt, hängen sowohl der Sorptionsmittelverbrauch als auch das benötigte Bettvolumen stark von der Brennraumtemperatur und der verbrannten Kohle ab. Die Erhöhung

der Temperatur von 700 auf 800 °C bedingt für Verbrauch und Bettvolumen bei der Lausitzer Kohle 3-fach und bei der Hambacher Kohle 5-fach höhere Werte.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Alkalisorptionsverhalten und das Alkalirückhaltevermögen von verschiedenen Sorptionsmaterialien auf Alumosilikat-Basis (Mullit, Schamott, Katzenstreu, Bauxit und Silika Gel) unter reduzierenden Bedingungen bei 750 °C untersucht. Zur Bestimmung der Alkalikonzentration im Heißgas wurde ein im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommenes Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) verwendet. Über thermodynamische Rechnungen wurden die Ergebnisse auf Kraftwerksbedingungen übertragen und eine Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs für ein DWSF-Kraftwerk der 2. Generation durchgeführt.

Der Funktionsnachweis für das in dieser Arbeit verwendete Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) erfolgte zunächst für die Messung von Gasen bei Raumtemperatur, dabei wurde über das Auftreten von Clustern (bis Ar_{10}) im Massenspektrum von Argon der Nachweis eines Molekularstrahls geführt. Darüber hinaus wurde der zur Erreichung einer maximalen Strahlintensität erforderliche Abstand zwischen Eintrittsöffnung des HDMS und Skimmer ermittelt und mit berechneten Werten verglichen. Dabei zeigte sich eine sehr geringe Abweichung im Bereich $< 10 \%$. Versuche mit verschiedenen Durchmessern von Eintrittsöffnung und Skimmer führten zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit des HDMS. Durch den Nachweis von Xe (rel. Häufigkeit 80 ppb_{vol}) in der Umgebungsluft wurde der Beweis für eine Nachweisgrenze unter 20 ppb_{vol} (Nachweis von Xe^{132}) erbracht.

Für die Analyse von heißen Gasen musste die Eintrittsöffnung des HDMS modifiziert werden. Hier kam eine Düsenplatte mit kegelförmiger Spitze zum Einsatz, die auf einem gekühlten Adapterflansch befestigt war. Die Funktionsfähigkeit des HDMS für die Analyse von kondensierbaren Spezies wurde über den Nachweis von Silber in Helium bei Temperaturen $> 1000 \text{ °C}$ erreicht. Die während dieser Versuche beobachtete Kondensation von Silberpartikeln im Reaktionsrohr zwischen Quelle und HDMS erforderte die Nachrüstung des Ofens mit einer Zusatzheizung, die während aller späteren Versuche eingesetzt wurde. Als Trägergas wurde in allen Versuchen Helium verwendet, dem je nach Versuch geringe Konzentrationen anderer Gase beigemischt wurden.

Für Freisetzungsmessungen kam ein Quarzglasreaktor mit speziellem Gaseinlass, bei dem die Proben mit Hilfe eines Schiebers in den Reaktor eingebracht wurden, zum Einsatz. Als Funktionsnachweis wurden 100 mg Hambacher Braunkohle in das Reaktionsrohr eingebracht und unter reduzierenden Bedingungen teilverbrannt. So konnte die Freisetzung von

Natriumchlorid bei der Verbrennung gezeigt werden. Natriumhydroxid konnte aufgrund von Überlagerungen mit Kohlenwasserstoffen im Massenspektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Für die Messungen zum Alkalirückhalt verschiedener Sorptionsmaterialien wurde das HDMS mit einem Durchflussreaktor aus Al_2O_3 , in den eine Schüttung des Sorptionsmaterials eingebracht war, gekoppelt. Ein Trägergas wurde im vorderen Bereich des Reaktors mit Alkalichloriden beladen und das Heißgas nach Durchströmen der Schüttung mit dem HDMS analysiert. Durch Kalibrierung des HDMS in Vorversuchen konnte eine quantitative Bestimmung der Alkalien im Heißgas in Abhängigkeit von der Zeit erfolgen. Diese gleichzeitige qualitative und quantitative Bestimmung von Alkalispezies war bei keinem der bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Heißgasanalyse möglich.

Auf Basis von Literaturdaten und thermodynamischen Rechnungen wurden verschiedene technische Sorptionsmaterialien ausgewählt und auf ihre Eigenschaft Alkalien zu sorbieren untersucht. Daneben wurden auch Mischungen aus Al_2O_3 und SiO_2 mit den Mol-Verhältnissen 1:1, 1:4 und 1:8 verwendet. Die Materialien wurden für 52 h bzw. 192 h einem Gasstrom aus $\text{He}/3\% \text{H}_2\text{O}/3\% \text{H}_2$ und 85 (80) $\text{ppm}_{\text{vol}} \text{NaCl}$ (KCl) ausgesetzt. Nach Abschluss der Versuche wurden die Sorptionsmaterialien einer chemischen Analyse, XRD- sowie REM- und EDX-Analyse unterzogen. Dabei zeigten Katzenstreu und Bauxit nach einer Versuchsdauer von 192 h mit einer Gesamtaufnahme von 114 (77) mg/g Natrium bzw. 110 (60) mg/g Kalium die höchste Alkaliaufnahme aller untersuchten Materialien.

Durch Kopplung des HDMS mit dem Durchflussreaktor (Abb. 5.22) konnten verschiedene Aspekte des Alkalisorptionsverhaltens der verwendeten Sorptionsmaterialien untersucht werden. Im Vordergrund stand dabei die Bestimmung des Einflusses von Wasser und Schwefel auf das Sorptionsverhalten. Dadurch konnten wichtige Erkenntnisse über die Sorptionsmechanismen bei der Einbindung von Alkalien in die Materialien gefunden werden. Messungen zum Einfluss der Länge der Sorptionsstrecke lieferten Aussagen über die Kinetik der Einbindung.

Messungen zur Freisetzung von Alkalien aus beladenem Sorptionsmaterial belegen, dass die Einbindung von Alkalien in Katzenstreu irreversibel durch chemische Einbindung erfolgt. In Bauxit werden die Alkalien teilweise als Alkalichloride physisorbiert, die Einbindung der so eingebundenen Alkalien ist reversibel.

Weiter wurde der maximale Alkalirückhalt von Katzenstreu und Bauxit ermittelt. Mit Katzenstreu konnte die NaCl -Konzentration im Heißgas unter Versuchsbedingungen von

65 ppm_{vol} auf 40 ppb_{vol} gesenkt werden (vgl. Abb. 8.21 u. 8.29). Ebenso gut war der Rückhalt für KCl. Bauxit zeigte bei diesen Versuchen einen ähnlich guten Rückhalt wie Katzenstreu.

Durch thermodynamische Rechnungen wurden die in den Sorptionsexperimenten ermittelten Ergebnisse mit Hilfe eines Reaktormodells auf die Bedingungen im Kraftwerk übertragen. Dabei zeigte sich, dass durch Einsatz von Katzenstreu als Sorptionsmaterial die Alkalikonzentration im Rauchgas bei der DWSF 2. Generation auf einen Wert < 25 ppb_{vol} gesenkt werden kann. Dieser Wert liegt im Bereich der von den Gasturbinenherstellern geforderten Konzentration.

Für eine alkaliarme Lausitzer Braunkohle und eine alkalireiche Hambacher Braunkohle wurde der Sorptionsmittelbedarf für ein DWSF Kraftwerk der 2. Generation mit 500 MW elektrischer Leistung für Brennkammertemperaturen von 700 und 800 °C abgeschätzt. Bei der Verwendung von Katzenstreu als Sorptionsmittel liegen die Werte für Verbrauch und benötigtes Bettvolumen zwischen 98,15 Kg/h und 4,903 m³ bei 700 °C und Verbrennung der Lausitzer Kohle bis 1256 Kg/h und 62,8 m³ bei 800 °C und Verbrennung der Hambacher Kohle.

12 Literaturverzeichnis

1. N.N., Kohlekraftwerke der Zukunft: sauber und wirtschaftlich. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 1999
2. Kallmeyer, D.H., Kübler, D., Kohleverstromung und CO₂-Problematik. VGB Kraftwerkstechnik 75 (1995), H. 1, S. 10-14
3. Pruschek, R. et al., Kohlekraftwerke der Zukunft. Siemens AG, Sonderdruck aus Brennstoff-Wärme-Kraft, Düsseldorf, 1997
4. N.N., Fortschrittliche Brennstoffumwandlungstechniken und Kraftwerksprozesse. VGB Tätigkeitsbericht 1996/1997
5. Pruschek, R., Oeljeklaus, G. u. Brand, V., Zukünftige Kohlekraftwerksysteme. VGB Kraftwerkstechnik 76 (1996), H. 6, S. 441-448
6. Kloster, R., Thermodynamische Analyse und Optimierung von Gas-/Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung. VDI Fortschritt-Berichte (1999), H. 409, Düsseldorf, VDI Verlag
7. Weinzierl, K., Kohlekraftwerke der Zukunft. VGB Kraftwerkstechnik, 74 (1994), H. 2, S. 109-114
8. Angermann, J., Verbundprojekt HGR – Begleitforschung, BEO 42 / 0326866D, 3. Zwischenbericht, 2000
9. N.N., Gas-/Dampfturbinenprozesse für feste Brennstoffe mit adiabatischer Druckwirbelschichtfeuerung im Unterauftrag für die mitteldeutsche Energieversorgung AG. Steag, Essen, 1994
10. Chalupnik, R., Druckwirbelschichtkraftwerke. (Cottbuser Forschungshefte Energie), Essen, Energiewirtschaft und Technik Verlagsgesellschaft mbH, 1999
11. Almhem, P., Schemenau, W., Erstes braunkohlebefeuetes PFBC – Kraftwerk für Cottbus. ABB Technik (1997), H. 1, S.4-12
12. N.N., Kombinierte Gas- und Dampfturbinenkraftwerke mit Kohlevergasung. BEO, Jülich, 1994
13. Schemenau, W., Druckwirbelschichtfeuerung – fortschrittliche Kohleverstromung mit Betriebserfahrung. BWK 45 (1993), H. 1/2, S. 23-26
14. Mitchell, S., Hot Gas Cleaning for Advanced Coal-Based Power Systems. IEA Coal Research, London, 1998
15. Stuhlmüller, F., Schauenburg, G. u. Waldinger, D., Die Standard – Gasturbine im Druckwirbelschicht – Einsatz. VGB Kraftwerkstechnik 75 (1995), H. 1, S. 1037-1042
16. Petermann, A. et al., Druckwirbelschichtkraftwerke – Mathematische Modellbildung und Simulation. VDI Berichte (1996), H. 1280, S. 269-286
17. McKinsey, R.R., Wheeldon, J.M., A Performance Comparison of Advanced Coal Based Power Generation Technologies. Fluidized Bed Combustion (1997), H. 1, S. 561-570
18. Jansson, S.A., Comparing Efficiency and Environmental Performance of Coal Based Power Generation Technologies.

19. Faatz, R., Modellierung und Berechnung von Kombikraftwerken mit Druckwirbelschicht und vor- sowie nachgeschalteten Gasturbinen bei Voll- und Teillast. VDI Fortschritt – Berichte (1997), H. 374, Düsseldorf, VDI Verlag
20. Mieden, M., Untersuchungen zur extrem gestuften Verbrennung von Kohle in der Druckwirbelschicht. Dissertation, Essen, 1997
21. Meyer, B., Prozesse mit integrierter Kohlevergasung. VDI Bericht (1999), H. 1456, S.209-226
22. N.N., Zirkulierende Druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung der 2. Generation. Informationsblatt, BTU Cottbus, 1999
23. Nagel, H. et al., Experimentelle Untersuchungen zur Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation auf Braunkohlebasis. VDI Berichte (1999), H. 1495, S. 243-257
24. Schnell, U., Wirkungsgradoptimierte Kraftwerkstechnologien zur Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen. VDI Fortschritt – Berichte, H. 389, S. 164-169
25. Rehwinkel, H., Meier, H.J. u. Wedel, G. v., Stationäre und zirkulierende Druckwirbelschichtfeuerung: Versuchsergebnisse und Anlagenkonzepte: VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993), H. 6, S. 529-535
26. Informationsblatt, Siemens, 2001
27. Singheiser, L., Untersuchungen zur Reduktion der Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe durch legierungstechnische Maßnahmen und Beschichtungen. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1991
28. Punjak, W.A., M. Uberoi., F. Shadman, High-Temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents. AIChE Journal, Vol. 35, No. 7, 1989, S. 1186-1194.
29. Punjak, W.A., F. Shadman, Alumosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification. Energy and Fuels 1988, 2, S. 702-708
30. Bachovchin, D.M., M.A. Alvin, E.A. DeZubay, P.R. Mulik, A Study of High Temperature Removal of Alkali in a Pressurized Gasification System. Progress Report, Westinghouse Research and Development Center, Chemical Sciences Division, Pittsburgh, PA, 1986.
31. Rieger, M., D. Mönter, R.A. Schulz, Removal of Alkali from High Temperature Gases: Sorbent Reactivity and Capacity. High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 760-771, ISBN 3-9805220-0-8
32. McLaughlin, J., The Removal of Volatile Alkali Salt Vapours From Hot Coal-Derived Gases. Dissertation, University of Surrey, GB, 1990.
33. Mulik, P.R. , High Temperature Removal of Alkali Vapors in Hot-Gas. Proceedings of the 3rd Annual Contaminant Control in Hot Coal Derived Gas Streams Contractor's Meeting, 1983, DOE/METC/84-6, DE84000216. (wie DEAC2181MC16372)
34. Mulik, P.R., Alvin, Bachovchin, Simultaneous High Temperature Removal of Alkali and Particulates in a Pressurized Gasification System. Technical Progress Report, prepared for DOE by Westinghouse R&D Center, Pittsburgh, PA, 1983, Contract DE-AC21-81MC16372
35. Häyrynen, V. and R. Hernberg, Alkali Measurements Using Plasma Excited Alkali Resonance Line Spectroscopy. High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 695-705, ISBN 3-9805220-0-8
36. Uberoi, M., W.A. Punjak and F. Shadman, The Kinetics and Mechanism of Alkali Removal from Flue Gases by Solid Sorbents. Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 16, 1990, S. 205-211.

-
37. Lee, S.H.D., I. Johnson, Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gases by Particulate Sorbents. *Journal of Engineering for Power*, Vol. 102 / 397, 1980.
 38. Lee, S.H.D., R.F. Henry, K. H. Myles, Removal of Alkali Vapors by a Fixed Granular-Bed Sorber Using Activated Bauxite as a Sorbent. CONF-850351—3, DE85 006202.
 39. Jain, R.C., S.C. Young, Laboratory/Bench Scale Testing and Evaluation of A.P.T. Dry Plate Scrubber. DOE/ET/15492-2030, Contract No. DE-AC21-80MC15492
 40. Pintsch, S., H.W. Gudenau, Alkalienheißgasreinigung beim GuD Prozess, Teil 2: Thermodynamische Berechnungen. *VGB Kraftwerkstechnik* 71, Heft 3, 1991, S. 222-228.
 41. Johnson, I., S.H.D. Lee, Alkali-Metal-Vapor Removal from Pressurized Fluidized-Bed Combustor Flue Gas. Annual Report 1980-1981, Argonne National Laboratory, ANL/FE-81-59.
 42. Lee, S.H.D. , K. Myles, Measurement of Alkali Vapor in PFBC Flue Gas and its Control by a Fixed Granular Bed of Activated Bauxite. *Gas Cleaning at High Temperatures*, ChemicalE Symposium Series No.99, EFCE Event No. 340, 1986, S. 149-166, ISBN 0 85295 200 7.
 43. Scandrett, L.A., The Removal of Alkali Compounds from Gases at High Temperature. Dissertation, University of Cambridge, 1983.
 44. Mulik, P.R., Ciliberti, M.A. Alvin, Simultaneous High Temperature Removal of Alkali and Particulates in a Pressurized Gasification System. Final Technical Progress Report, prepared for DOE by Westinghouse R&D Center, Pittsburgh, PA, 1978-1980, Contract DE-AC21-78ET11026
 45. Mulik, P.R. Removal of Alkali at High Temperature in Coal Combustion and Gasification Processes. DOE/MC/08333-167 (DE81026317). 443-456
 46. Mulik, P.R., Westinghouse Studies on the Removal of Alkali at High Temperature in Coal Combustion and Gasification Processes. A.S.M.E. Paper NO.81-GT-67, presented at ASME Gas Turbine Conference, 1981, and at: U.S. DOE Contractors Meeting on High Temperature, High Pressure, Particulate and Alkali Control in Coal Combustion Process Streams, Morgantown, WV, 1981
 47. Schulz, R.A., N.F. Kirkby und D.Chrysohoidou, Fixed Bed Sorption Studies of Alkali Vapour by Alumosilicates at 600-950°. *Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 1995.
 48. Turn, S.Q., C.M. Kinoshita, D. Ishimura, J. Zhou, T. Hiraki, S. Masutani, Control of Alkali Species in Gasification Systems. Final Report, Nrel Subcontract YCV-7-16662-01, 1999.
 49. Turn, S.Q., C.M. Kinoshita et al., An Experimental Investigation of Alkali Removal from Biomass Producer Gas Using a Fixed Bed of Solid Sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (8), 2001, S. 1960-1967.
 50. Chrysohoidou, D., Studies of Alkali Vapor Removal from Hot Gases at 650°C by Alumosilicate Sorbents. Dissertation, University of Surrey, GB, 1996.
 51. Fantom, I.R., Measurement and Control of Alkali Metal Vapors in Coal-Derived Fuel Gas. R. Clift, J.P.K. Seville, *Gas Cleaning at High Temperatures*, 541, 1993
 52. Lee, S.H.D., R.F. Henry, S.D. Smith et al., Alkali Metal Vapor Removal from Pressurized Fluidized-Bed Combustor Flue Gas. Annual Report 1984-1985, Argonne National Laboratory, ANL/FE—86-7, DE87 003969.

53. McLaughlin, J., R. Schulz, R. Clift, Reaction of Getter Minerals with Alkali Salt Vapors. R. Clift, J.P.K. Seville : Gas Cleaning at High Temperatures, 556, London, 1993
54. Turn, S.Q., C.M. Kinoshita, et al., A Review of Sorbent Materials for Fixed Bed Alkali Getter Systems in Biomass Gasifier Combined Cycle Power Generation Applications. Journal of The Institute of Energy, 71, S. 165-179.
55. Mann, M.M., M.L. Swanson, S. L. Yagia, Charakterization of Alkali and Sulphur Sorbents for Pressurized Fluidized-Bed Combustion. Fluidized Bed Combustion – Volume 1, ASME 1995.
56. Anderson, R.J., U. Grimm, R.R. Romanovsky, High-Temperature Measurements of Alkali Levels in an Experimental 6-Inch AFBC. Morgantown Energy Technology Centre Report, DOE/METC/RI-188, 1981.
57. Scandrett, L.A., R. Clift, The Thermodynamics of Alkali Removal from Coal Derived Gases. Journal of the Institute of Energy, Vol. LVII, No. 433, 1984, S. 391-397.
58. Singh, A., R. Clift, G.P. Reed et al., Thermodynamic Calculations of the Effects of Chlorine on Alkali Removal from hot Coal-Derived Gases. Gas Cleaning at High Temperatures, ChemicalE Symposium Series No.99, EFCE Event No. 340, 1986, S. 167-176 ISBN 0 85295 200 7.
59. Lee, S.H.D., Caarls, E.L., Measurement of Alkali Vapor Concentration in PFBC Flue Gas. International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1989.
60. Lee, S.H.D. , K. Myles, Measurement of Alkali Vapor in PFBC Flue Gas and its Control by a Fixed Granular Bed of Activated Bauxite. Gas Cleaning at High Temperatures, ChemicalE Symposium Series No.99, EFCE Event No. 340, 1986, S. 149-166, ISBN 0 85295 200 7.
61. Daijou, Y., S.H.D. Lee, K. Suzuike et al., Alkali Vapor Measurements in the Wakamatsu PFBC Plant. High Temperature Gas Cleaning, 1996, pp. 665-683, ISBN 3-9805220-0-8
62. Haas, W.J., D.E. Eckels, R.N. Knisely, V.A. Fassel, Development of Alkali and Trace Heavy Metal Monitors, Proceedings of the DOE Contractor's Meeting on High Temperature/High Pressure Particulate and Alkali Control in Coal Combustion Process Streams. Morgantown, WV, S. 599-620, 1981.
63. Markuszewsky, R., W.J. Haas, Eckel D.E., S.H.D. Lee, E.L. Caarls, On-line Monitoring of Alkali in hot Gases. DOE-METC-89-6101, S. 481-486, 1989.
64. Römpp, Lexikon der Chemie, on-line Datenbank am FZJ
65. Mwabe, P.O., J. Wendt, Mechanisms Governing Trace Sodium Capture by Kaolinite in a Downflow Combustor. 26. Symposium on combustion, S. 2447-2453, 1996
66. Mulik, P.R. et al., High Temperature Removal of Alkali Vapors in Hot Gas Cleaning Systems. Proceedings of the 3rd Annual Contractor's Meeting on Contaminant Control, Morgantown, 1982.
67. Luthra, K.L., O.H. LeBlanc, Adsorption of NaCl and KCl on Al₂O₃ at 800-900 °C, Journal of Phys. Chem. 1984, 88, S. 1896-1901.
68. Kantrowitz, Arthur, Grey, Jerry, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical, The Review of Scientific Instruments, Volume 22, No. 5, 1950
69. Campargue, Roger. High Intensity Molecular Beam Apparatus. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, De Leeuw, J.H., ed. academic Press, New York 1965

-
70. Miller, David R., Free Jet Sources. G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1, Oxford University Press, New York, 1988
 71. Stearns, Carl A., Kohl, Fryburg, Miller, High Pressure Mass Spectrometric Sampling of High Temperature Molecules. National Bureau of Standards Special Publication 561, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, NBS, Gaithersburg, Maryland, September 1978
 72. Sherman, Frederick S., A Survey of Experimental Results and Methods for the Transition Regime of Rarefied Gas Dynamics. 3rd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, J. A. Laurmann, Academic Press, London 1963
 73. Fritsche, B., Operating a Skimmer at Continuum Flow. 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Alfred E. Beylich, Aachen, 1990
 74. Teshima, Koji, Three Dimensional Characteristics of Supersonic Jets. 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Alfred E. Beylich, Aachen, 1990
 75. Anderson, J.B., Molecular Beams, Peter Wegener, Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics. Yale University, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974
 76. Schröder, Wolfgang, Fluidmechanik, Wissenschaftsverlag Mainz in Aachen, ISBN 3-86073-802-X, 2000
 77. Campargue, R., Lebéhot, A., MBMS Sampling from Highly Heated Gas Mixtures (1000-3000 K) and Weakly Ionized RF Plasmas (800-2800 K) or Laser Plasmas (5000-20000 K). Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748
 78. Tang, S.P., Fenn, J.B., Experimental Determination of the Discharge Coefficients for Critical Flow through an Axisymmetric Nozzle, AIAA Journal Vol. 16, No. 1, 1978
 79. Askenas, Harry, Sherman, Frederick, The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, De Leeuw, J.H., ed. academic Press, New York 1965
 80. Bier, K., Hagen, O., Optimum Conditions for Generating Supersonic Molecular Beams. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, De Leeuw, J.H., ed. academic Press, New York 1965
 81. Knuth, E.L., Direct Sampling Studies of Combustion Processes. School of Engineering and Applied Science, University of California, Los Angeles, California
 82. Miller, Terry A., Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions. Science, Volume 223, No. 4636, 1984
 83. Miller, David R., Principles of Free Jets. Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748
 84. Bird, G.A., SYNOPTIC: Breakdown of Translational and Rotational Equilibrium in Gaseous Expansions. AIAA Journal, Vol. 8, No. 11, 1998-2003, 1997
 85. Bird, G.A., Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford Engineering Science Series 42, Clarendon Press, Oxford, 1994
 86. Anderson, James B., Fenn, John B., Background and Sampling Effects in Free Jet Studies by Molecular Beam Measurements. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, De Leeuw, J.H., ed. academic Press, New York 1965

87. Knuth, Eldon L., Composition Distortion in MBMS Sampling. Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748
88. Campargue, R., Journal of Physical Chemistry 88, 4466
89. Campargue, R., Gaveau, M., Lebehot, A., 14th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 2, 551
90. Anderson, James B., Separation of Gas Mixtures in Free Jets. AIChE Journal, 1188-1192, 1967
91. Williams, G.J., Wilkens, R.G., An Investigation of the Chemical Structure of Perchloric Acid Flames. Part I – The Molecular Beam Sampling Apparatus. Combustion and Flame 21, 325-337 (1973)
92. Fenn, John B., Free Jet Sampling – A Motley Mix of Methods and Applications. Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748
93. Anderson, Andres, Fenn, Maise, Studies of Low Density Supersonic Jets. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, De Leeuw, J.H., ed. academic Press, New York 1965
94. Ratcliff, Gratson, Milne, Control Algorithms and Operations Manuals for the Portable MBMS. Milestone Completion Report, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1992
95. Vostrikov, A.A., Dubov, D. Yu., Cluster Generation in a Free Jet for Molecular Beam Studies. 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Alfred E. Beylich, Aachen, 1990
96. Kappes, M., Leutwyler, S., Molecular Beams of Clusters, Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. 1, Oxford University Press, New York , 1988
97. Milne, Thomas A., Vandegrift, A. Eugene, Greene, Frank T., Mass-Spectrometric Observations of Argon Clusters in Nozzle Beams II. The Kinetics of Dimer Growth. Journal of Chemical Physics, Vol. 52, No. 3, 1970
98. Calo, J.M., Dimer Formation in Supersonic Water Vapor Molecular Beams. Journal of Chemical Physics, Vol. 62, No. 12, 1975
99. Hagena, K., Cluster Beams, Peter Wegener, Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics. Yale University, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974
100. Atkins, Peter W., Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990, ISBN 3-527-25913-9
101. Dayton, David, Richard French, Thomas A. Milne, Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion. Energy and Fuels, Vol. 9, No. 5, 1995
102. Beijerinck, van Gerwen, Kerstel, Martens, van Vliembergen, Smits, Kaashoek, Campargue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities, Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne and Ar. Chemical Physics 96 (1985) 153-173
103. SIS Datenbank, Scientific Instruments Services, Inc., www.sisweb.com

104. Mann, J.B., in: Recent Developments in Mass Spectrometry, eds. K. Ogata, T. Hayakawa, University of Tokyo Press, Tokyo, 1970 und private Kommunikation
105. Dunderdale, J., Durie, R.A., Journal of the Institute of Fuel, 493-500, 1964

13 Anhang

A Komponenten des HDMS

Das gesamte HDMS System besteht aus 4 Hauptkomponenten :

- 1) Vakuumrezipient mit den Anbauteilen, Pumpen, Massenspektrometer, Druckmesssonden
- 2) Einbauschränk für die Elektronik des Massenspektrometers und die Stromversorgung der Vakuumpumpen
- 3) Computer zur Aufnahme der Daten
- 4) Vorpumpensystem

Die gesamte benötigte Fläche zum Aufbau des HDMS einschließlich der Vorpumpen, des Einbauschranks und des Rechners beträgt ca. 10 m². Die Gesamtleistungsaufnahme der Anlage beträgt ca. 10 kW. Für die Kühlung der Pumpen und der Katalysatorfallen ist zusätzlich in ausreichender Menge Kühlwasser mit einer Temperatur < 25 °C erforderlich.

Der Aufbau des HDMS Vakuumrezipienten besteht im wesentlichen aus drei Kammern. Die ersten beiden Kammern dienen der Bildung eines Molekularstrahls, die dritte Kammer beinhaltet Ionisator, Ablenkkondensator (Deflektor) zur Umlenkung des Strahls und den Analysator. Die Entfernung zwischen Frontöffnung und Ionisator beträgt etwa 360 mm.

Abbildung A1 zeigt den Gesamtaufbau des HDMS. Die wichtigsten Komponenten und Anbauteile sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Kernstück der Anlage ist der Vakuumrezipient. An ihn schließen sich zahlreiche Anbauteile an.

Der Rezipient (A) ist über eine Halterung mit dem Traggerüst (B) verschraubt. Die Turbopumpen (C) sind über Flansche mit den drei Kammern verbunden. Außerdem stehen sie zur Schwingungsreduzierung auf dem Boden des Gerüsts auf.

Weitere Anbauteile sind die Druckmesseinrichtungen (E). Punkt (D) markiert die Halterung des Analysatorstabes. In das Gerät integriert sind die Verstellvorrichtung für den Skimmer (G) sowie die Verstellvorrichtung für die Blende zwischen Kammer 2 und 3 (F). Die Frontöffnung (H) ist je nach dem zu untersuchenden Medium auswechselbar.

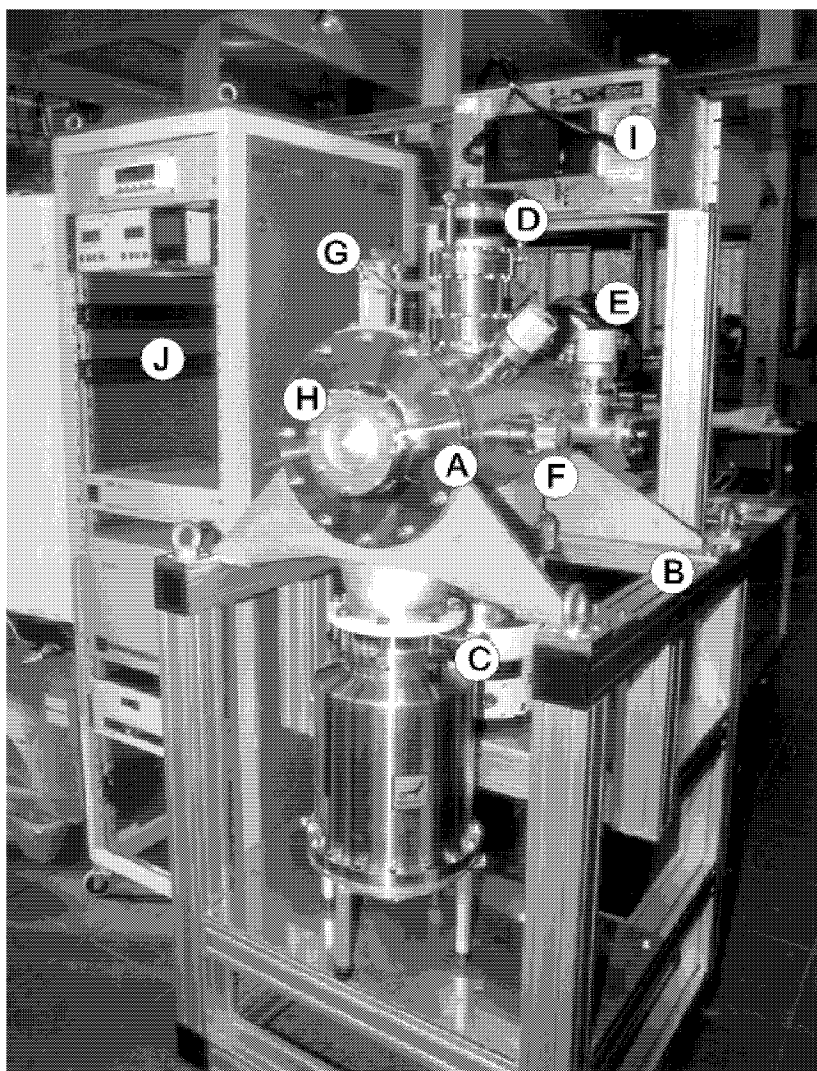


Abb. A1: Gesamtaufbau HDMS

(A: Frontplatte, B: Traggerüst, C: Osakapumpe, D: Analysatorflansch, E: Druckmesssonden, F: Blendenvorstellung, G: Skimmerverstellvorrichtung, H: Öffnung, I: Quadrupolverorgung, J: Schrank)

Ebenfalls an dem Gerüst angebracht ist eine Halterung für den Hochfrequenzgenerator (I) für das Quadrupol. Die gesamte Spannungsversorgung sowohl für die Pumpen als auch für den Analysator befindet sich im Regelschrank (J). Ebenso befinden sich hier die elektronische Regelung für Ionisator, Linsensystem, Quadrupol und Verstärker. Oben im Schrank ist die Druckanzeige für die einzelnen Vakuumstufen angebracht.

A.1 Rezipient

Bei der Konstruktion des Rezipienten wurde besonderer Wert auf eine kompakte Bauweise gelegt. Der daraus resultierende kurze Weg des Molekularstrahles innerhalb des HDMS von der Öffnung bis zum Detektor ist Voraussetzung für eine hohe Strahlintensität. Andererseits musste genug Platz für den Chopper und die drei Vakuumpumpen geschaffen werden, deren Ansaugwege möglichst kurz und mit großem Durchmesser ausgeführt sein sollten. Ergebnis dieser Überlegungen ist der Rezipient nach Abbildung A2. Zur Fertigung des Rezipienten fand ausschließlich Edelstahl 1.4571 Verwendung.

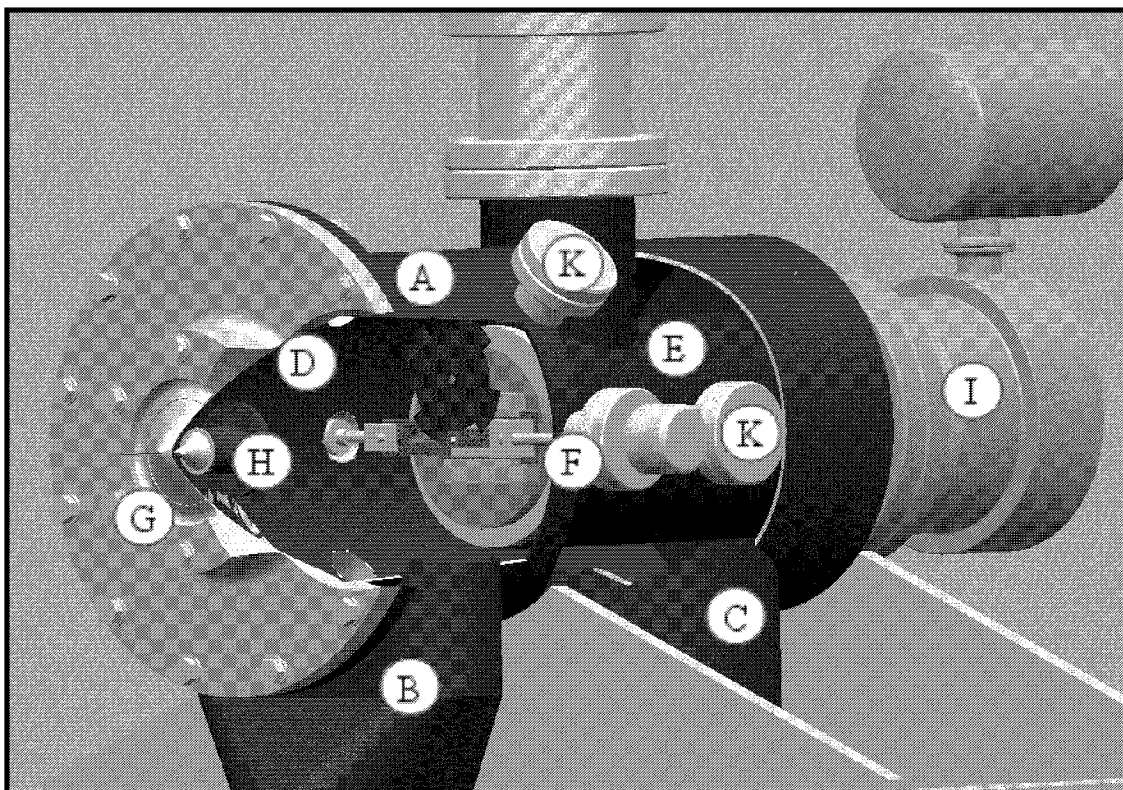


Abb. A2: Schnittbild des Rezipienten des HDMS

Kernstück des Aufbaus ist ein Rohr (A) mit einem Durchmesser von 260 mm und einer Länge von 500 mm, an das sich alle anderen Komponenten anschließen. Die drei Kammern des Systems sind in diesem Rohr untergebracht. Im vorderen (HV-) Bereich besitzt der Rezipient einen Flansch (Lochkranz \varnothing 310 mm), an dem die Frontplatte angeschraubt ist. Diese wird durch einen O-Ring abgedichtet. Im hinteren Bereich ist das Rohr mit einer runden Platte verschweißt. Die Frontplatte besitzt ebenfalls einen Flansch (Lochkranz \varnothing 145 mm), auf den die Frontöffnung aufgeschraubt werden kann. Zur Abdichtung der Öffnung gegenüber der Frontplatte dient ebenfalls eine O-Ringdichtung.

Die beiden ersten Kammern sind im Bereich D durch eine Platte (hier nicht eingezeichnet) voneinander getrennt. Die Länge der ersten Kammer beträgt 150 mm, die der zweiten 350 mm. Die Platte wird an einem mit dem Rohr innenseitig verschweißten Ring verschraubt. Zur Abdichtung findet ein O-Ring Verwendung. An der Trennplatte befindet sich sowohl die Halterung für den Skimmer, der über einen Faltenbalg in die erste Kammer hineinragt (H), als auch die Halterung für den Chopper (Kammer 2).

Im unteren Bereich des Hauptrohres (A) sind die beiden Ansaugkanäle für die Vakuumpumpen der beiden Kammern angeschweißt. Im Falle der zweiten Kammer ein einfaches Rohr (C) (\varnothing 200 mm), in der ersten Stufe aufgrund Platzmangels ein Kanal mit den Abmessungen 260 mm x 80 mm. Der Abstand Pumpenflansch/Mittelachse HDMS beträgt für die erste Kammer 340 mm, für die zweite Kammer 210 mm.

In der zweiten Kammer liegt die dritte Kammer (E) (Doppelrohrsystem). Diese Kammer besteht ebenfalls aus einem Rohr (\varnothing 150 mm) mit einer Länge von 300 mm, das im hinteren Bereich des Rezipienten durch eine Rundöffnung in die dritte Kammer geführt ist und dort von innen verschweißt ist. Die dritte Kammer ragt um 270 mm in die zweite Stufe hinein. Am hinteren Ende des Rohres ist über einen Flansch die dritte Vakuumpumpe (I) befestigt.

Im vorderen Bereich der dritten Kammer ist senkrecht ein weiteres Rohr aufgeschweißt (\varnothing 120 mm). Dieses Rohr wird im weiteren Verlauf durch eine Aussparung aus dem Hauptrohr (A) herausgeführt und ist dort von außen verschweißt. Es ragt um 30 mm aus dem Rezipienten heraus und dient als Halterung für den Analysator. Daran schließt sich ein Drehflansch (DN 100 CF) an, durch welchen sich das Quadrupol-Massenspektrometer bei der Justierung in die gewünschte Position drehen lässt. Am oberen Ende des Drehflansches ist ein Justierflansch (DN 100 CF) befestigt, durch den eine Verstellung des Analysators sowohl vertikal (0 - 20 mm), als auch horizontal (durch Schwenken) gewährleistet ist. Am oberen Ende des Justierflansches wird im Betrieb das Massenspektrometer mit der Anlage verschraubt. Die Gesamthöhe des Aufbaus mit Analysatorstab beträgt 450 mm.

Die dritte Kammer lässt sich wahlweise durch einen Schieber von der zweiten Kammer abschließen oder über eine Blende (2 bzw. 3 mm) verbinden. Der Schieber, auf dem sich die Blenden befinden, wird über einen Kniehebel an die vordere Wand gepresst. Zur Verstellung des Schiebers wird der Kniehebel entlastet und die Verstellung wird durch Verdrehen des Rades (F) erreicht. Mittig in der vorderen Wand unter dem Schieber befindet sich eine kleine Bohrung (3 mm). In den beiden äußeren Positionen (Schieber am Anschlag) befinden sich die beiden

Blenden, und die Bohrung wird freigegeben. Die beiden Kammern sind nun über eine Öffnung miteinander verbunden. Wird der Schieber in die mittlere Position gestellt, so ist das Loch versperrt, und die beiden Kammern sind voneinander getrennt. Der Schieber ist gegenüber der dritten Kammer durch einen O-Ring abgedichtet. Durch die Vorrichtung ist eine Verstellung auch während des Betriebes der Anlage möglich.

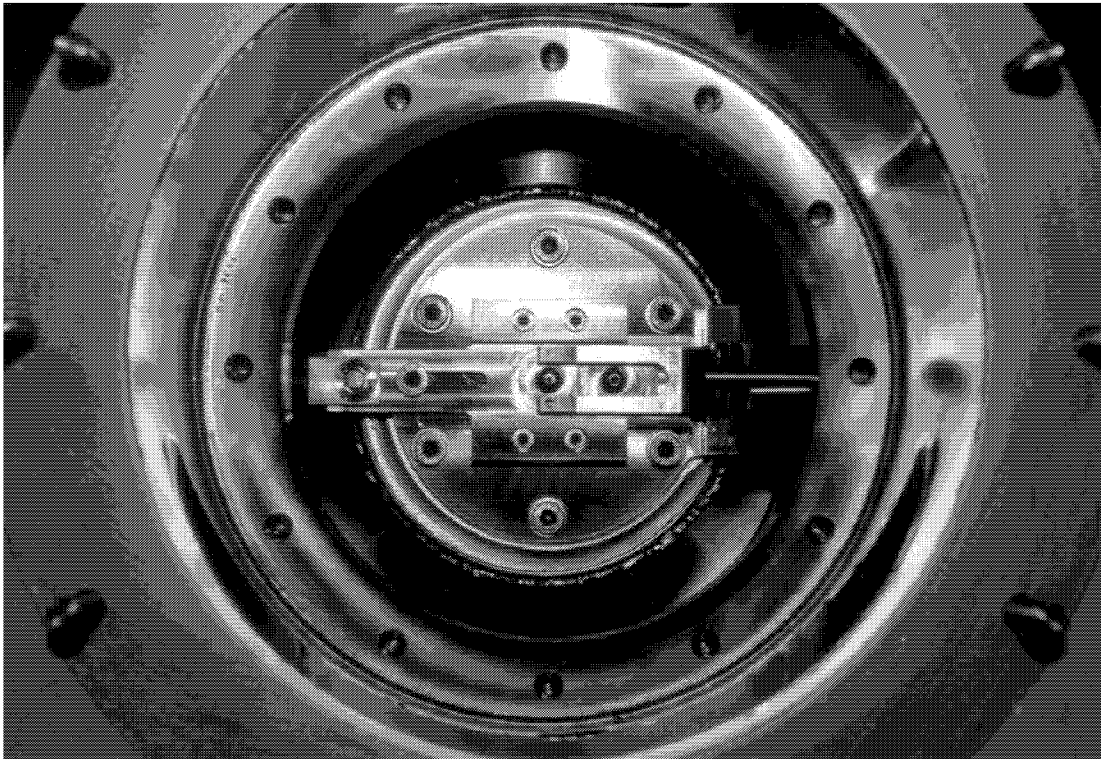


Abb. A3: Blendensystem am Einlass zur dritten Kammer

Abbildung A3 zeigt im Vordergrund den Flansch für die Frontplatte, darin zentrisch den Flansch für die Trennplatte zwischen erster und zweiter Kammer. In der Bildmitte befindet sich der Schieber mit den beiden Blendenöffnungen.

Wie bereits weiter oben beschrieben, befindet sich auf der Trennplatte zwischen erster und zweiter Kammer die Halterung für den Skimmer. Auf der Trennplatte ist ein Faltenbalg angebracht, der wiederum mit dem Skimmer über einen Flansch verbunden ist. Der Flansch wird mit Kunststoffgleitschuhen über drei Schienen fixiert. Auf diese Weise ist der Skimmer horizontal verstellbar. Zur Verstellung von Außen dient eine kleine Kurbel im oberen Bereich von Abbildung A4.

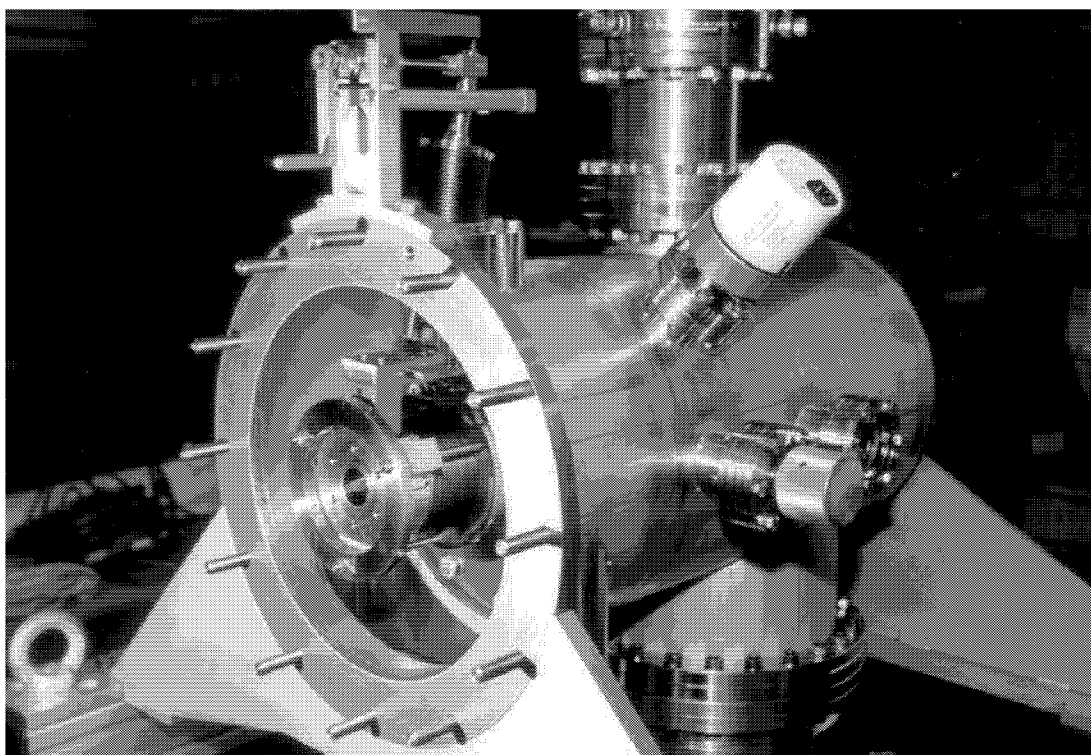


Abb. A4: Skimmerverstellung

A.2 Pumpensystem

Die drei Vakuumkammern des HDMS besitzen jeweils eigene Vakuum- und Vorvakuumumpen. Eine der Schlüsselkomponenten für die Kompaktheit des Systems ist die Verwendung von zwei parallel angeordneten Turbo Helical Groove Pumpen (TS 443) der Firma Osaka Vakuum zur Erzeugung des Vakuums in der ersten Kammer (DN 160 ISO-KF Flansch). Diese Pumpen besitzen gegenüber Turbomolekular- oder Diffusionspumpen den Vorteil, dass sie bei hohen Drücken eine hohe Saugleistung aufweisen, wodurch Pumpeneingangsdrücke bis zu 0,75 bar möglich sind. Dadurch ist es möglich, mit dem HDMS Gasproben bei Umgebungsdruck zu analysieren. Jede Pumpe besitzt einen Durchsatz von 440 l/s N₂.

Das Vakuum in der zweiten und dritten Kammer des HDMS wird durch herkömmliche Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer Vakuum mit 880 l/s N₂ (zweite Kammer) bzw. 500 l/s N₂ (dritte Kammer) bereitgestellt. Das Vorvakuum wird durch vier separat für jede Turbopumpe eingesetzte Drehschieberpumpen, Typ Pfeiffer Vakuum DUO 065, bereitgestellt. Die Saugleistung jeder dieser Pumpen liegt bei 65 m³/h.

A.3 Massenspektrometer

Bei dem Extrel MEXM-120 handelt es sich um ein aufgeflossenes Quadrupol Massenspektrometersystem. Das System beinhaltet den axialen Elektronenstoßionisator (wahlweise thermische Ionisation), das Linsensystem und den Deflektor zur Fokussierung und Umlenkung des Molekularstrahles und den Massenfilter (\varnothing 19 mm). Dazu kommen noch der Sekundärelektronenverstärker und die Konversionsdynode. Außerhalb des Analysatorstabes befindet sich wahlweise ein Analog- (Extrel PMT-5R) oder Impulsverstärker (Extrel F-100 T).

Zum Betrieb des Massenspektrometers dient die Merlin Kontrolleinheit, die über einen PC angesteuert wird. Sie beinhaltet die Regelung für die Stoßionisation, das Linsensystem incl. Deflektor, den Sekundärelektronenverstärker und die Konversionsdynode.

In der Merlin Kontrolleinheit befindet sich ebenfalls die Ansteuerung für die Quadrupol Spannungsversorgung. Sowohl die Gleichspannung (Feldachsenspannung) als auch die für die Massentrennung erforderliche Wechsellspannung im Quadrupol werden durch die Extrel 150-QC Spannungsversorgung bereitgestellt.

Prinzipiell ist das System mit einem 2,1 MHz Oszillator ausgerüstet, der die Spektrometrie im Massenbereich von 0 - 120 a (Atommasseneinheiten) ermöglicht. Zusätzlich steht noch ein Ersatzoszillator mit 1,2 MHz für den Massenbereich von 0 - 500 a zur Verfügung. Die Platinen der Oszillatoren befinden sich auf der Frontseite des 150-QC und lassen sich durch wenige Handgriffe auswechseln.

A.4 Ionisation und Fokussierung

In Abbildung 11 ist der Verlauf des Molekularstrahls durch den Analysator dargestellt. Am Eingang des Analysators befindet sich der Ionisator. In diesem Fall handelt es sich um Elektronenstoßionisation. Durch Elektronenstoß entstehen aus den im Molekularstrahl vorliegenden Molekülen positiv geladene Ionen, die durch das folgende Linsensystem fokussiert werden können.

Der **Ionisator** besteht aus einer einfachen Wolfram-Glühkathode und einem Drahtkorb, der axial um die Ionisatorachse angeordnet ist (**Ionenregion**). Der Wolframdraht besitzt gegenüber der Ionenregion ein negatives Potential (10 - 100 eV). Dadurch werden die an der Kathode freiwerdenden Elektronen in Richtung Ionisatorzentrum beschleunigt. Der Elektronenemissionsstrom liegt zwischen 0,1 - 10 mA.

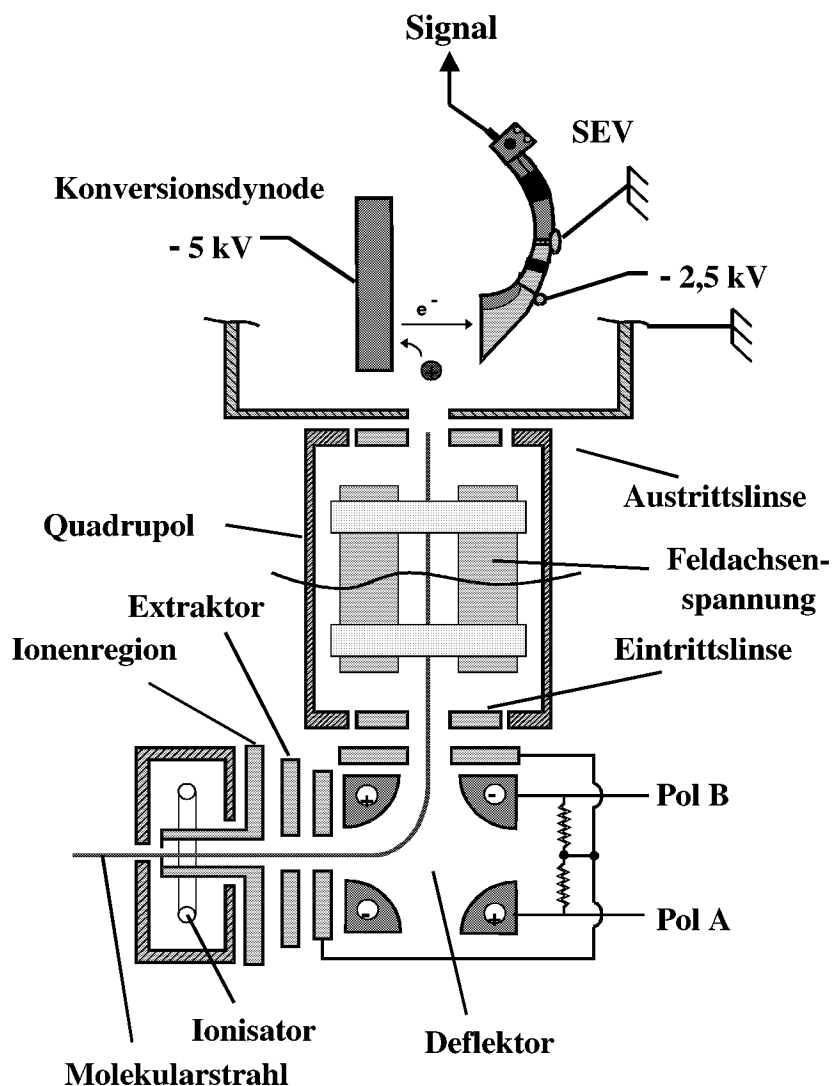


Abb. A5: Ablenkkondensator (Deflektor) und Linsensystem

Die Ionisationszone in der Ionenquelle (**Ionenregion**) besitzt ein leicht positives Potential gegenüber Grund (5 - 15 V) und legt zusammen mit der **Feldachsen-spannung** im Quadrupol die Ionenenergie fest. Es gilt:

$$\text{Ionenenergie} = \text{Potential der Ionisationszone} - \text{Quadrupol-Z-Achsen Potential}$$

Die **Ionenenergie** ändert sich auf dem Weg der Teilchen bis zum Detektor nicht, es findet keine Beeinflussung der Energie durch das Linsensystem statt. Die Ionenenergie innerhalb des Quadrupols sollte im Bereich 5 - 10 eV liegen. Höhere Energien als 10 eV gehen zu Lasten der Auflösung, bei einer Absenkung unter 5 eV besteht die Gefahr, dass die Teilchen nicht genügend Geschwindigkeit besitzen, um das Quadrupol zu durchqueren.

Die nächste Linse, die der Strahl durchquert, ist der **Extraktor**. Er besitzt ein leicht negatives Potential (-15 V). Er sorgt dafür, dass die Ionen aus der Ionenregion herausgezogen werden und in den Deflektor gelangen können.

Der **Deflektor** besteht im wesentlichen aus vier Polen, von denen jeweils die gegenüberliegenden das gleiche Potential aufweisen. Die Spannungen für die positiv geladenen Pole liegen im Bereich von 30 - 70 V, die negativen im Bereich von 150 - 250 V. Hierdurch gelingt eine Umlenkung des Strahles um 90° in das Quadrupol.

Durch den Aufbau des Quadrupols kommt es an dessen Enden zu Randfeldern, die zu einer Massenseparation führen können und aus diesem Grund nicht erwünscht sind. Deshalb ist an diesen Stellen eine **Eintrittslinse** bzw. **Austrittslinse** angebracht.

A.5 Quadrupol

Direkt an den Deflektor schließt sich der **Quadrupol-Massenfilter** an. Im Massenfiter erfolgt die Trennung der Teilchen – wie in einem Magnetfeldsystem – nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z). Grundlage für die Trennung ist ein hochfrequentes elektrisches Feld, das durch vier kreisförmig angeordnete Stäbe erzeugt wird. Entsprechend der eingestellten Feldparameter können nur Teilchen mit einem bestimmten Verhältnis m/z passieren. Alle anderen werden zu Schwingungen mit stetig wachsender Amplitude angeregt und auf diese Weise herausgefiltert. Durch automatische Änderung der Feldparameter kann so das gesamte Massenspektrum registriert werden.

A.6 Detektor

Nach dem Verlassen des Quadrupols gelangt der Teilchenstrahl in den Verstärker-/Detektorraum. Hier werden zunächst die ankommenden Signale verstärkt. Das geschieht in zwei Schritten. 1.) Die Ionen werden durch ein starkes elektrisches Feld von der **Dynode** angezogen (-5 kV). Diese sendet für jedes ankommende Ion mehrere Elektronen aus. 2.) Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich der **SEV** (Sekundärelektronenvervielfacher) mit einem deutlich niedrigeren Potential (-2,5 kV). Dadurch werden die von der Dynode entsandten Elektronen zum SEV hin beschleunigt und schließlich in diesem vervielfacht.

Am Ausgang des SEV befindet sich der Detektor. Das System bietet grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten: Zum einen die Analogmessung, zum anderen die Impulszählung.

Bei der **Analogmessung** wird unmittelbar der auf den Kollektor auftreffende Ionenstrom gemessen. Dieser Strom kann durch einen Gleichstromverstärker verstärkt werden.

Bei der **Impulszählung** werden die ankommenden Impulse direkt als Spannungsimpulse weitergeleitet. Durch einen zwischen Analysator und Rechner geschalteten Impulsverstärker mit eingebauter Rauschunterdrückung wird bei der Impulsverstärkung ein besseres Signal/Rausch - Verhältnis erreicht als bei der Analogverstärkung, weiter arbeitet das System schneller. Nachteilig ist jedoch, dass nur Massen mit ähnlich hohen Intensitäten erfasst werden können. Bei zu unterschiedlichen Intensitäten kommt es zu Verzerrungen der Ergebnisse durch Überladung des Verstärkers. In diesem Fall ist auf Analogmessung zurückzugreifen.

B Einstellungen**Linsensystem****Kathode :**

Emissionsspannung	:	- 30 V
Emissionsstrom	:	2.0 mA

Optik :

Ionenregion	:	13 V
Extraktor	:	13 V
Linse 1/3	:	32 V
Linse 2	:	-250 V
Eintrittslinse	:	-30 V
Austrittslinse	:	-190 V

Quadrupol :

Q1 pole reverse	:	reverse
Q1_delta_res	:	0 %
mass_pgm	:	10 %

SEV :

Dynodenpolarität	:	negativ
Dynodenspannung	:	5000 V
Verstärker	:	2800 V

Verstärker :

Typ	:	1_Counting
-----	---	------------

Rezipient**Öffnungen und Blenden :**

Skimmer	:	1,0 mm
Blende Kammer 2/3	:	1,5 mm
Eintrittsöffnung	:	0,3 mm

Kammerdrücke an Luft (20 °C):

Kammer 3	:	$1,9 * 10^{-8}$ mbar
Kammer 2	:	$1,6 * 10^{-5}$
Vorpumpen Kammer 1	:	$5,3 * 10^{-1}$
Kammer 1	:	$2,3 * 10^{-2}$

Kammerdrücke bei He/3% H₂O (20 °C):

Kammer 3	:	$7,2 * 10^{-9}$ mbar
Kammer 2	:	$8,7 * 10^{-6}$
Vorpumpen Kammer 1	:	1,0 mbar
Kammer 1	:	$6,5 * 10^{-2}$

C Analysen der verwendeten Braunkohlen

	Lausitz-Kohle (WBK 1778)	HKN Kohle Hambach Ha62
Kurzanalyse	Massen-%	
Wassergehalt	17,21	15
Aschegehalt	4,8	5,015
Flüchtige Bestandteile	43,74	43,08
Fixer Kohlenstoff	34,25	n.b.
Elementaranalyse	Massen-%	
C	52,78	55,35
H	3,93	3,842
N	0,57	0,612
S	0,77	0,4335
O	19,74	22,7
Cl	0,2	0,23
Si	0,164	0,493
Fe	0,804	0,375
Al	0,196	0,11
Ca	0,948	1,03
Mg	0,262	0,3825
Na	0,007	0,195
K	0,008	0,026
Heizwert	KJ/Kg	
wasserfrei	22500	21900

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2 (IWV-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH, durchgeführt. Meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können.

Prof. Hilpert, dem Leiter der Arbeitsgruppe „Thermochemie“, gilt mein Dank vor allem für die Möglichkeit zur Mitwirkung im dem vom BMWi geförderten Verbundprojekt HGR – Begleitforschung „Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Einsetzeignung von Heißgasfiltermaterialien“ (BEO 42 / 0326866D) sowie für den gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung der Arbeit.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern des IWV-2 bedanken, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben. Allen voran Herrn Dipl. Ing. Dieter Kath und Herrn Günter Pütz für die Unterstützung bei dem experimentellen Teil meiner Arbeit und der Verwirklichung meiner „verwegenen“ Ideen. Herrn Dr. Egbert Wessel danke ich für die Durchführung der REM- und EDX-Analysen und für die wertvolle Hilfe bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse.

Im weiteren danke ich allen Mitgliedern der „Kohlegruppe“, insbesondere Herrn Dr. Michael „Mic“ Müller, Frau Dr. Christiane Fricke, Herrn Dr. Andrey Prikhodovksy und Dipl. Min. Winfried Willenborg für die fruchtbaren Gespräche zum Thema Kohle und Alkaliproblematik.

Herrn Heybutzky von der Zentralen Abteilung Technologie (ZAT) danke ich für die konsequente konstruktive Umsetzung meiner Ideen zum Aufbau des Hochdruckmassenspektrometers.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4078
Juli 2003
ISSN 0944-2952